


# SOL- EN GELTOESTAND

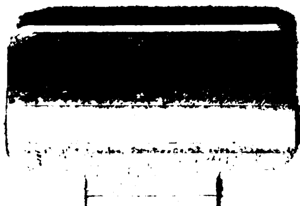
VAN

# GELATINEOPLOSSINGEN

L. ARISZ




Ex-libris
Charles Atwood
Kofoid




E G KOSTER BOEKBINDER


SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868





# SOL- EN GELTOESTAND VAN GELATINEOPLOSSINGEN.

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE GENEESKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS Dr. B. J. KOUWER, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE TE VERDEDIGEN OP DINSDAG 23 JUNI 1914, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR, DOOR **LAMBERTUS ARISZ** GEBOREN TE UTRECHT

A. OOSTHOEK — UTRECHT — 1914



Druk van de Firma P. HARTE — Bergen op Zoom.

Dat ik dit proefschrift onder Uwe leiding heb bewerkt, Hooggeleerde ZWAARDEMAKER, Hooggeachte Promotor, is niet de eenige reden voor het gevoel van erkentelijkheid, dat ik jegens U heb. Met groote welwillendheid hebt Gij mij in de gelegenheid gesteld de physiologie nader te leeren kennen; Gij hebt mij het aantrekkelijke doen inzien van de richting, waarin Gij het physiologisch onderzoek leidt en door de vriendelijke wijze, waarop Gij met Uw leerlingen omgaat, het werken in Uw laboratorium op zich zelf reeds tot een genoegen gemaakt. Den steun, dien Gij mij dagelijks verleend hebt en de aansporing, die van Uw onvermoeid vorschenden geest uitgaat, kan ik niet genoeg waardeeren.

Wanneer ik het tijdvak overzie, Hoogleeraren en Lectoren van de Medische Faculteit, waarin ik onder Uwe leiding heb mogen studeeren, denk ik met genoegen terug aan de vele indrukken, die ik van U heb ontvangen. Gij hebt mij door Uw voordrachten op het belangwekkende van de artsstudie gewezen en in Uw laboratoria de gelegenheid tot experimenteel onderzoek geopend. Voor dit alles zeg ik U hartelijk dank.

Door den aard van dit proefschrift kwam ik dikwijls voor vragen te staan, die niet op physiologisch gebied liggen. Ik stel het ten zeerste op prijs, dat Gij, Hooggeleerde DEBIJE, bereid waart, eenige problemen met mij te bespreken; ook de hulp en kritiek, die ik van U, Zeergeleerde KRUYT, ontvangen heb, zijn voor mij van groot belang geweest.

*AAN MIJNE MOEDER.*

# INHOUD.

HOOFDSTUK II. — GEL-VISCOSITEIT.



HOOFDSTUK III. — TYNDALL-VERSCHIJNSEL.



*B.* THEORETISCH GEDEELTE.

HOOFDSTUK IV. — BETREKKING TUSSCHEN SOL EN GEL.

TWEEDE AFDEELING: ZWELLING.

*A.* EXPERIMENTEEL GEDEELTE.

HOOFDSTUK V. — VERANDERING IN DE CONCENTRATIE VAN SOL EN GEL.

## *B.* THEORETISCH GEDEELTE.

### HOOFDSTUK VI. — TOESTANDSVERANDERINGEN IN DE GEL TIJDENS DE ZWELLING.



---

# INLEIDING.

Van de eiwitstoffen, die in het levend organisme voorkomen, vormen sommige met water een sol, en andere een gel. Waarop het verschillend gedrag van deze twee groepen berust, is moeilijk na te gaan, daar een groot aantal andere stoffen, die tegelijkertijd aanwezig zijn, ook op den toestand invloed uitoefenen.

Ook buiten het levend organisme kent men eiwitten in sol- en geltoestand; er zijn een aantal gevallen bekend, waarin men een sol in een gel kan zien overgaan, of omgekeerd; de stolling van bloed, de stremming van melk en de vliesjesvorming in de endolymphe zijn voorbeelden van den overgang van sol in gel; bij de vervloeiing van gels door fermenten heeft het omgekeerde plaats. Men heeft hier waarschijnlijk te maken met een chemische verandering van het eiwit; door een of andere oorzaak ontstaat een nieuwe stof met een andere samenstelling en andere eigenschappen als de oorspronkelijke; zoolang men echter over den aard van dit proces in het onzekere verkeert, kan men ook niet aangeven, waarmee men de verandering van sol en gel in verband brengen moet.

Men kan den overgang van sol tot gel het beste bestudeeren, wanneer deze plaats heeft, zonder dat een wijziging in de chemische samenstelling optreedt. Dit is het geval bij de gelatine. Hier hangt de toestand

alleen af van de physisch-chemische voorwaarden, waaronder het onderzoek plaats heeft, van de temperatuur en de concentratie. Door afkoeling b.v. treedt gelatineering op, verwarming heeft het omgekeerde tengevolge. De overgang gaat zeer langzaam en men is hierdoor in staat een aantal tusschenstadia tusschen de uitgesproken sol en de uitgesproken gel te onderzoeken. Daarbij vallen dan de punten van overeenkomst en van verschil meer in het oog, dan wanneer men alleen de eindstadia der reeks beschouwt, en opent zich de mogelijkheid, dat men iets te weten komt over de oorzaken, waarop het verschil tusschen vloeibaren en vasten toestand berust; dit zal misschien kunnen leiden tot gevolgtrekkingen per analogiam voor andere eiwitten, die slechts in een van beide toestanden bekend zijn.

Wanneer een oplossing minder dan $^1/_2$ $^0/_0$ gelatine bevat, is zij bij alle temperaturen vloeibaar; is zij geconcentreerder, dan is zij slechts bij hooge temperaturen een sol, doch bij lage een gel. De temperatuur, waarbij zij van den eenen in den anderen toestand overgaat, is moeilijk te bepalen, daar dit geleidelijk geschiedt; ook wordt een gel door verwarming niet bij dezelfde temperatuur vloeibaar, als waarbij de sol in den vasten toestand overgaat [1]; deze laatste temperatuur ligt altijd eenige graden lager.

Hoe meer gelatine in de oplossing aanwezig is, bij des te hooger temperatuur kan zij nog in den vasten toestand voorkomen; een vermeerdering der concentratie van $^1/_2$ $^0/_0$ – 5 $^0/_0$ brengt een groot verschil teweeg, want de gelatineeringspunten voor die concentraties stijgen van 10° tot 30°. Door een nog grooter gelatinegehalte wordt deze temperatuur echter niet veel meer verhoogd [2],

---

1) Pauli, Hofm. Beitr. **2**, 4, (1902).

2) Van der Heide, Inaugur. Dissert., Strassburg 1897.

daar men in een 30 % oplossing bij 32° den overgang aantreft. Alleen als men de concentratie nog meer laat toenemen, zoodat zij 50 % en 80 % bedraagt, gaat de grens tusschen vasten en vloeibaren toestand verder stijgen, en wel zoo sterk, dat een gel van 80 % ongeveer de uiterste concentratie is, die nog den vloeibaren toestand aannemen kan.

Behalve bij een daling van de temperatuur kan men gelatineering ook zien optreden in een oplossing, die eenigen tijd achtereen bij dezelfde temperatuur wordt gehouden. De tijd tot deze optreedt loopt voor verschillende concentraties en temperaturen sterk uiteen [1]. Een indruk over de veranderingen, die zich daarbij in de oplossing afspelen, krijgt men als men nagaat, op welke wijze een of andere eigenschap daarbij verandert. Hiervoor hebben sommige onderzoekers de inwendige wrijving gekozen [2/3], andere de verschuivingselasticiteit [4]. Het bleek, dat beide eigenschappen een verandering vertoonen in een oplossing, die eerst eenigen tijd op 100° verwarmd is geweest, en hierna tot een lagere temperatuur wordt afgekoeld. Deze verandering is verreweg het grootst, wanneer het op den duur tot gelatineering komt. Met betrekking tot den aard van het proces, dat deze variaties bewerkt, heeft men uit deze proeven niet veel kunnen afleiden. Zeer interessant echter zijn de waarnemingen van Bachmann [5]) die met het ultramikroskoop kon vaststellen, dat bij het gelatineeren kleine partikeltjes zichtbaar worden, die zich met elkaar tot grootere complexen vereenigen.

De groote variabiliteit, die de eigenschappen van de

---

[1]) Levites, Koll. Zs., **2**, 161, (1907/08).

[2]) v. Schroeder, Zs. f. Physik. Chem. **45**, 75, (1903).

[3]) Levites. l.c.

[4]) Rohloff en Shinjo, Physik. Zs. **8**, 442, (1907).

[5]) Bachmann, Inaug. Dissert., Göttingen 1911. Zs. f. anorgan. Chem. **73**, 125, (1911).

gelatinesol vertoonen, treft men ook bij de gelatinegels aan. Deze zijn echter in dit opzicht minder uitvoerig onderzocht. Reiger [1]) werkte een methode uit, om de viscositeit te kunnen bepalen. De dubbelbreking bij deformatie [2]), de compressibiliteit [3]), en de rekking [4]) werden onderzocht, ook het zwellingsvermogen [5/6]) werd nagegaan; bij het onderzoek der elasticiteit heeft Fraas [7]) aangetoond, dat pas eenige uren na de gelatineering de gels constante eigenschappen verkrijgen.

Een groot aantal onderzoekingen is verricht om den invloed te leeren kennen, dien verschillende zouten op de eigenschappen van de gelatineoplossingen hebben. Men kan onderscheid maken tusschen den invloed, dien zij op den eindtoestand hebben, en op de wijze, waarop deze tot stand komt. De werking van zouten is specifiek: sommige bevorderen de gelvorming, andere bemoeilijken haar. Wanneer men ze rangschikt naar de wijze waarop zij de gelatineeringssnelheid beinvloeden, verkrijgt men de bekende lyotrope reeks [8]). Dezelfde verhoudingen treft men ook aan, wanneer men hun invloed op de gelatineeringstemperatuur [9]) en op de viscositeitsveranderingen [10]) onderzoekt. Ook op de zwelling hebben zouten invloed, en wel kon Wo. Ostwald [11]) vaststellen, dat in het algemeen de zwelling

1) Reiger, Physik. Zs. **2**, 213, (1901),

2) De Metz, La double réfraction accidentelle dans les liquides, (1906).

3) Barus, Amer. Journ. of Science **6**, 285, (1898).

4) Fraas, Wied. Ann. **53**, 1082, (1894).
Leick, Drud. Ann. **14**, 139, (1904).
Bjerkèn, Wied. Ann. **43**, 817, (1891).

5) Hofmeister, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **27**, 315, (1890).

6) Ostwald, Pflüg. Arch. **108**, 564, (1905).

7) Fraas, l. c.

8) Levites, l. c.

9) Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig (1909).

10) Pauli, Pflüg. Arch. **71**, 323, (1898).

11) Wo. Ostwald, l. c.

begunstigd wordt door dezelfde stoffen, die in sols de viscositeit verminderen, en omgekeerd.

Ook de toevoeging van niet-electrolyten is onderzocht. Suiker bleek begunstigend, ureum belemmerend op de gelatineering te werken. Toevoeging van glycerine maakt, dat de oplossing bij hooge temperatuur een gel kan blijven, en dat de elasticiteitsmodulus bij lage temperatuur veel grooter is [1]).

De onderzoekingen, die in dit proefschrift worden meegedeeld, zijn verricht met het doel den invloed, dien de voorgeschiedenis op den toestand van gelatinesol en gel heeft, nader te leeren kennen. De onderzochte oplossingen waren zoo eenvoudig mogelijk samengesteld; zouten zijn nooit toegevoegd. Het is echter om experimenteele redenen noodig geweest bij enkele proeven een mengsel van gelatine met glycerine te gebruiken.

Het geheel vervalt in twee afdeelingen: in de eerste wordt nagegaan, hoe een oplossing verandert, die achtereenvolgens bij verschillende temperaturen gebracht wordt, in de tweede op welke wijze een wijziging van het watergehalte (verdunning bij de sol, zwelling bij de gel) werkt. Hierbij sluiten zich eenige waarnemingen over den gecombineerden invloed van deze factoren aan. In een theoretisch hoofdstuk is telkens nagegaan, in hoever men een verklaring kan vinden voor de processen, die zich in de oplossing afspelen.

---

1) Bjerkèn, l. c
Reiger, l. c.

## Eerste Afdeeling: GELATINEERING.

# A. Experimenteel Gedeelte.

## HOOFDSTUK I. — SOL-VISCOSITEIT.

### § 1. *Methode.*

Alle onderzoekingen, die in de eerste afdeeling medegedeeld worden, zijn verricht met een oplossing van gelatine in glycerine. De reden, die tot deze keuze leidde, wordt in § 11 vermeld. Zuivere handelsgelatine werd gedurende eenige dagen in stroomend water gebracht, om ze van zouten enz. te bevrijden, en daarna boven $H_2SO_4$ in een exsiccator gedroogd. Vervolgens werd zij bij $50^0-60^0$ opgelost in glycerine met een specifiek gewicht 1.176, die dus 32 % water bevatte en gefiltreerd. Van ieder der onderzochte concentraties werd een zoo groote hoeveelheid tegelijk bereid, dat voor alle proeven dezelfde oplossing gebruikt kon worden. Storing door mikro-organismen was hier uitgesloten.

De viscositeit van de gelatinesol werd bepaald met een viscosimeter van den door Ostwald aangegeven vorm. Daar zeer uiteenloopende viscositeiten gemeten moesten worden, gebruikte ik een stel van 7 viscosimeters, die van elkaar alleen verschilden door de wijdte van de capillair ($^1/_4$ tot 2 mM.). Voor iedere waarneming kon als regel een zoodanig apparaat gekozen worden, dat de doorlooptijd niet minder dan 2 minuten bedroeg, maar ook niet veel langer duurde. Het bleek n.l. wenschelijk hem zoo kort mogelijk te kiezen, daar de viscositeit der onderzochte oplossingen dikwijls snel verandert. Er was echter geen bezwaar tegen, dat een

bepaling buiten de perioden, waarin die snelle verandering optreedt, meer tijd in beslag nam.

In iederen viscosimeter werd steeds dezelfde hoeveelheid vloeistof gebracht. Zij werd daarna aan een of andere voorbehandeling onderworpen en voor onderzoek geplaatst in een thermostaat, waarvan de temperatuur variaties 0.03° bedroegen. Hierin bleven zij dan geruimen tijd, die naar omstandigheden zich over meerdere dagen uitstrekte.

De resultaten, die met verschillende viscosimeters verkregen waren, konden onderling vergeleken worden, daar voor ieder een constante was bepaald, en wel de relatieve viscositeit van een vloeistof van S. G. = 1, die in één minuut de capillair passeert. Door een vergelijking met den doorlooptijd van water was de herleiding tot absolute eenheden mogelijk.

## § 2.

### *Verandering bij hooge temperatuur.*

Wanneer men een gelatineoplossing verwarmt op een temperatuur, die in de nabijheid van 100° ligt, ondergaat zij een verandering, die o. a. daarin aan den dag komt, dat haar viscositeit afneemt. Wordt de verwarming lang voortgezet, dan gaat het vermogen om bij afkoeling te gelatineeren geheel verloren. Chemisch onderzoek heeft aan den dag gebracht, dat de gelatine daarbij in een modificatie overgaat, die door Nasse $\beta$-glutine genoemd wordt, en die bij voortgezet koken in eenvoudige splitsingsproducten, albumosen en peptonen uiteenvalt.[1] Von Schroeder[2]) heeft aangetoond, dat men het beloop van deze omzetting naar de vermindering der viscositeit kan beoordeelen. Hij

[1] Hammarsten, Lehrb. d. Physiol. Ch., 5te Aufl. (1904), bl. 63.

[2]) Von Schroeder, Zs. f. Physik. Ch. **45**, 75, (1903).

onderzocht oplossingen van gelatine in water van 1 %, 2 % en 3 %. Hij bepaalde hun viscositeit bij 25°, nadat hij ze te voren gedurende verschillend lange tijden aan de temperatuur van 100° had blootgesteld en vond, dat de verandering het type van de monomoleculaire reacties volgt.

Daar het mijn doel was, de viscositeit van de gelatine-oplossing onder allerlei omstandigheden na te gaan, heb ik ook eenige bepalingen bij hooge temperaturen verricht. De viscosimeter kwam in het gewenschte bad te staan, en daarna werd van tijd tot tijd de doorlooptijd bepaald. Hierbij werden de volgende resultaten verkregen.

TABEL I.

Verandering van de viscositeit met den tijd in een 10 % gelatine glycerine-oplossing bij 65°—95°.
(De viscositeit van water bij 20° is als eenheid genomen).

| Temp. | Tijd. | Viscositeit ten opzichte van water van 20°. | Viscositeit ten opzichte van de beginwaarde. |
|---|---|---|---|
| 95° | na 3 minuten | 71,0 | 1,00 |
| | „ 15 „ | 68,3 | 0,96 |
| | „ 30 „ | 65,4 | 0,92 |
| 85° | na 3 minuten | 100,1 | 1,00 |
| | „ 15 „ | 98,5 | 0,98 |
| | „ 30 „ | 97,5 | 0,97 |
| 75° | na 3 minuten | 147,0 | 1,00 |
| | „ 30 „ | 145,2 | 0,99 |
| 65° | na 3 minuten | 222,3 | 1,00 |
| | „ 24 uur | 222,4 | 1,00 |

Uit deze tabel kan men zien, dat bij 95° in korten tijd reeds aanzienlijke veranderingen opgetreden zijn,

en dat bij 85$^0$ de omzetting duidelijk langzamer verloopt; de vermindering, die de viscositeit bij 75$^0$ ondergaat, blijkt veel geringer te zijn en bij 65$^0$ kan zelfs gedurende 24 uur in het geheel geen wijziging geconstateerd worden.

Beschouwt men, evenals Von Schroeder[1]) deed, het afnemen der viscositeit als een maatstaf, waarnaar men de chemische omzetting, die in de gelatine bij hooge temperatuur optreedt, kan beoordeelen, dan volgt uit tabel I dat haar reactiesnelheid een functie van de temperatuur is. Terwijl zij bij 95$^0$ zoo groot is, dat de eigenschappen der oplossing in korten tijd sterk veranderen, neemt zij bij lagere temperaturen snel af, zoodat bij 65$^0$ geen verandering meer optreedt. *Men mag dan ook aannemen, dat beneden 65$^0$ in de gelatine-glycerine oplossing geen veranderingen zullen optreden, die op het hier beschouwde chemische proces teruggevoerd moeten worden.*

Wanneer men de viscositeit van een ongewijzigde oplossing bij hooge temperatuur wil bepalen, is het noodzakelijk dat te doen, zoodra de oplossing de temperatuur van het bad aangenomen heeft. Wacht men eenigen tijd daarmee, dan kan men zeker zijn, een waarde te vinden, die op een oplossing van andere samenstelling betrekking heeft. Als viscositeit moet voor de 10 $^0/_0$ gelatine oplossing dus aangenomen worden: (verg. tabel I).

TABEL II.

Viscositeit van een 10 $^0/_0$ oplossing van gelatine in glycerine tusschen 95$^0$ en 65$^0$.

| Temperatuur | Viscositeit |
|---|---|
| 95$^0$ | 71,0 |
| 85$^0$ | 100,1 |
| 75$^0$ | 147,0 |
| 65$^0$ | 222,3 |

[1]) Von Schroeder, l. c., bl. 84.

§ 3.

*Viscositeit van een 10 % oplossing bij temperaturen beneden 65°.*

In § 2 is gebleken, dat een 10 % gelatine-glycerine oplossing voortdurend dezelfde viscositeit behoudt, zoolang zij op 65° gehouden wordt. Veranderingen komen echter niet alleen bij hoogere, maar ook bij lagere temperaturen voor; men kan voor de viscositeit van een oplossing, bij een zelfde temperatuur de meest uiteenloopende waarden vinden.

Dat hierbij toch een regelmaat bestaat, is uit de proeven van Von Schroeder [1]) gebleken. Het gelukte hem steeds hetzelfde resultaat te verkrijgen, wanneer hij zijn oplossing eerst gedurende 5 minuten op 100° verwarmde, dan snel afkoelde en de bepaling verrichtte 5 minuten, nadat de temperatuur van 25° was aangenomen. Door deze systematische behandeling bereikte hij n.l., dat de verandering in de oplossing, die door de afkoeling werd veroorzaakt, steeds op dezelfde wijze met dezelfde snelheid verliep.

Terwijl de chemische omzetting, die bij temperaturen boven 65° optreedt, altijd in dezelfde richting gaat, en het niet mogelijk is, de gelatine weer in den oorspronkelijken toestand terug te brengen, zijn de veranderingen beneden 65° volkomen omkeerbaar. Het doet er niet toe, onder welke omstandigheden men een oplossing bewaart; mits die temperatuur niet wordt overschreden, komt zij, door een verwarming op 65° altijd weer in denzelfden toestand terug. Men kan dus deze temperatuur zeer geschikt als uitgangspunt kiezen, wanneer men door een geschikte keuze der behandeling bepaalde veranderingen wil tot stand brengen.

Een der wegen, die ik kon inslaan om vast te stellen,

---

1) Von Schroeder, l. c.

welke viscositeit de oplossing bij verschillende temperaturen had, wanneer zij zich in evenwicht bevond, was, bij constante temperatuur de bepalingen zoolang voort te zetten, tot geen verandering meer optrad. Het afwachten van een constant blijvende waarde kost zeer veel tijd; bij 50° bv. heb ik de veranderingen gedurende 4 dagen gevolgd, en ofschoon zij steeds kleiner werden, was toen de eindtoestand nog lang niet bereikt.

Ik heb gemeend, dat het de voorkeur verdiende een andere methode te volgen. Voor zoover mij bekend is, heeft men zich er steeds toe bepaald de veranderingen van de viscositeit met den tijd te bestudeeren, in die gevallen, waar zij grooter werd [1]). Wanneer men echter te maken heeft met een naderen tot het evenwicht, moet het ook mogelijk zijn, het tegenovergestelde resultaat te verkrijgen, dat n.l. de viscositeit met den tijd afneemt. Dan kan een reeks toenemende waarden gesteld worden naast een reeks afnemende, die bij dezelfde temperatuur verkregen zijn, en moet men daaraan kunnen zien, dat zij tot denzelfden toestand voeren. Zet men de bepalingen niet zoolang voort, tot de eindtoestand bereikt is, dan vindt men ten minste twee grenzen, waartusschen het evenwicht moet liggen; men heeft het in de hand door den duur der bepaling te verlengen, deze grenzen willekeurig dicht bij elkaar te brengen.

Een dergelijke benadering is werkelijk uitvoerbaar gebleken. In fig. 1 vindt men de uitkomsten voor 55°, 50° en 46°. Voor iedere temperatuur zijn twee lijnen geteekend: een, die voorstelt hoe de viscositeit toeneemt, als zij bij het bereiken van de temperatuur een kleinere waarde heeft dan in het evenwicht, en

---

[1]) Von Schroeder, l. c.
Levites, l. c.

een, die de vermindering aangeeft, als bij het bereiken van de temperatuur haar waarde grooter is. Elk paar lijnen vertoont neiging tot hetzelfde punt te naderen;

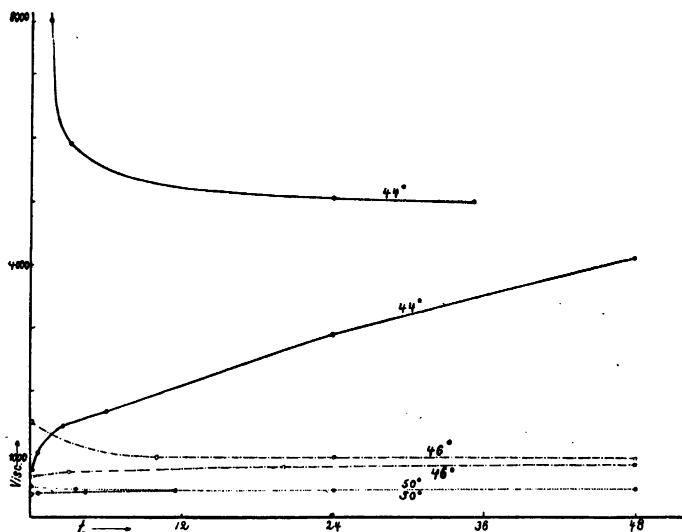



Fig. 1.
Verandering van de viscositeit met den tijd in een 10% oplossing van gelatine in glycerine bij 55°, 50° en 46°. Op de ordinaat de viscositeit, waarbij als eenheid is aangenomen de viscositeit van water bij 20°, op de abscis de tijd in uren.

door middel van grafische extrapolatie kan men uit een reeks waarnemingen, die zich slechts over een of enkele dagen uitstrekken, tot de viscositeit in den evenwichtstoestand besluiten. (Zie § 4).

Wordt een oplossing van 65° op 44° afgekoeld, dan is zij wel is waar nog geruimen tijd vloeibaar, doch de viscositeit neemt zeer sterk toe, en na verloop van 24 uur is deze zoo hoog geworden, dat zij door een viscosimeter niet meer doorloopt. In dit geval moet men dus volstaan met aan te geven, dat in het evenwicht de viscositeit grooter is, dan de waarde, die men

het laatst heeft kunnen bepalen (hier uit een doorlooptijd van ongeveer 3 uur).

TABEL III.

Viscositeit van een 10 % oplossing van gelatine in glycerine tusschen 65° en 44°.

| Temperatuur | Viscositeit |
|---|---|
| 65° | 222 |
| 55° | 415 |
| 50° | ± 950 |
| 47° | $<$ 4200 |
| 46° | ± 5000 |
| 44° | $>$ 30000 |

In tabel III vindt men deze uitkomsten samengebracht, terwijl nog enkele benaderingen van het evenwicht van één kant daaraan zijn toegevoegd. Deze bepalingen, te zamen met die van tabel II maken het mogelijk, in een coördinatenstelsel met de temperatuur op de abscis en de viscositeit op de ordinaat het beloop van de evenwichtslijn te teekenen tusschen 95° en 44°. (Figuur 2).

Daar de viscositeitsveranderingen bij constante temperatuur zijn waargenomen, worden zij voorgesteld door lijnen, evenwijdig aan de ordinaat. De pijltjes geven de richting aan, waarin de veranderingen verliepen; zij beginnen bij de waarde, die bij de eerste bepaling op de betreffende temperatuur gevonden werd, terwijl de punt voorstelt, tot hoever de verandering gevolgd is. De evenwichtslijn, die in de tusschen de pijltjes open blijvende ruimte is getrokken, vertoont een geleidelijke kromming, die er op wijst, dat de viscositeitsverandering per graad temperatuurverschil des te grooter is, naarmate de temperatuur lager is.

Vooral tusschen 45⁰ en 44⁰ is de vermeerdering reusachtig, maar zij sluit zich geheel aan bij die bij de aangrenzende hoogere temperaturen. Terwijl de kromming tusschen 95⁰ en 55⁰ slechts gering is, begint n.l. daarbeneden de lijn sterker van richting te veranderen.

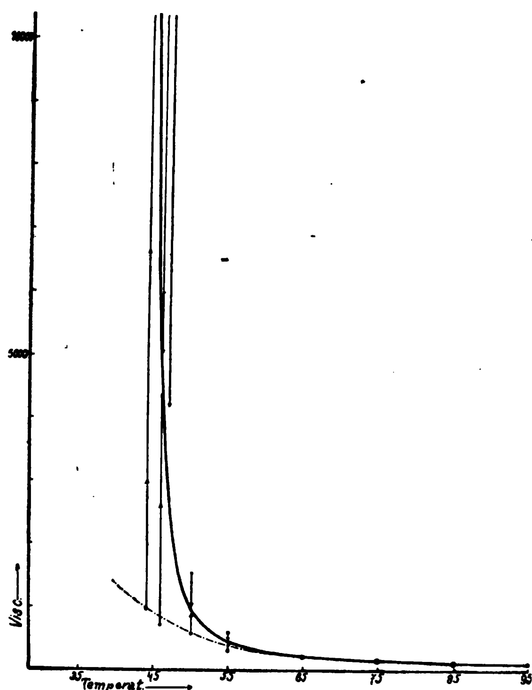



Fig. 2.
Invloed van de temperatuur op de viscositeit in een 10 % oplossing van gelatine in glycerine.

Men krijgt den indruk, dat reeds bij ongeveer 55⁰ dezelfde verandering in geringe mate tot stand komt, die bij 44⁰ de groote vermeerdering der viscositeit, die met de gelatineering samengaat, bewerkt.

In figuur 2 is nog een tweede lijn geteekend, die de punten, verbindt, die aangeven, welke viscositeit

gevonden wordt, terstond nadat de te voren op 65° verwarmde oplossing op de onderzoekingstemperatuur gekomen is. Ook deze heeft een continu verloop, dat ook nog bij lagere temperaturen dan 44° kan worden gevolgd. Men kan daaruit afleiden, dat de aanvangswaarde op eenvoudige wijze van de temperatuur afhangt. Voor de beteekenis van deze lijn zie § 4.

## § 4.

### *Conclusies over de oorzaak der viscositeitsveranderingen.*

Men kan de veranderingen van de viscositeit met den tijd verklaren door aan te nemen, dat een variatie van de temperatuur een wijziging brengt in den vorm, waarin de gelatine in de oplossing voorkomt, zoodat een verandering optreedt in de stoffen, die de oplossing samenstellen. Voor de verandering van de viscositeit bestaan dan twee verschillende oorzaken: in de eerste plaats kan zij berusten op een directen invloed van de temperatuur, zooals overal elders, en in de tweede plaats hangt zij op indirecte wijze van haar af, daar de verandering in de inwendige samenstelling maakt, dat een minder visceuse stof in een andere meer visceuse overgaat, of omgekeerd.

Figuur 3 geeft aan, hoe men onder deze omstandigheden het verband tusschen viscositeit en temperatuur kan denken.

Al naar gelang van den inwendigen toestand heeft de oplossing bij de temperatuur $T_1$ een andere viscositeit; zij moet dus in verschillende gevallen voorgesteld worden door verschillende punten van de ordinaat van $T_1$. Hier zijn een viertal punten als voorbeeld genomen: *a*, *b*, *c*, en *d*. Denkt men zich, dat men de oplossing, die bij $T_1$ de viscositeit *a* heeft, op $T_2$ kan afkoelen, zonder dat de inwendige samenstelling verandert, dan wordt daarbij een reeks viscositeiten

doorloopen, die door $a-a'$ wordt voorgesteld, zoodat bij $T_2$ $a'$ de viscositeit aangeeft. Op dezelfde wijze kan men door de andere punten de lijnen $b-b'$, $c-c'$ en $d-d'$ trekken, waaraan dezelfde beteekenis toekomt.

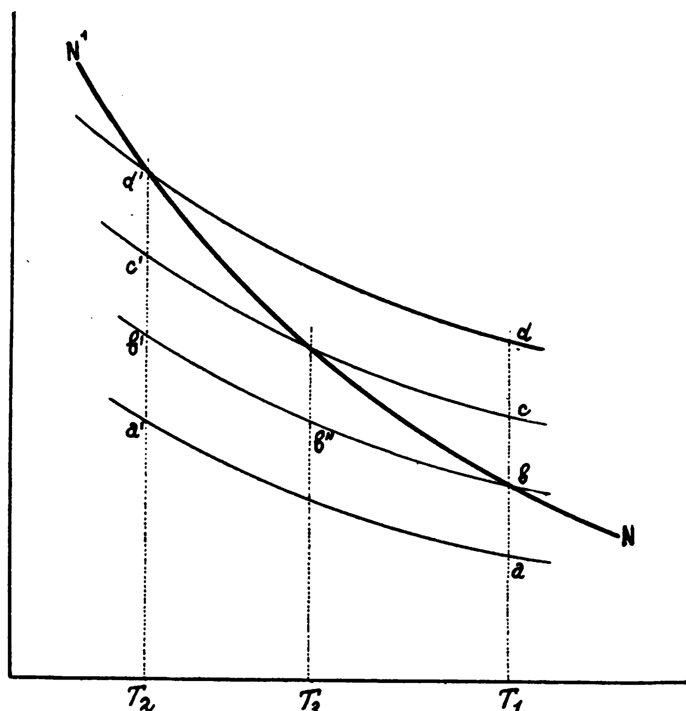



Fig. 3.

Zij behoeven wel niet evenwijdig te loopen, maar kunnen elkander ook niet snijden: als men aanneemt, dat de viscositeit in *b* grooter is dan in *a*, berust dit daarop, dat in de oplossing bij *b* meer van een sterk visceuse stof voorhanden is, die bij alle temperaturen de viscositeit zal verhoogen.

Bewaart men de oplossing, die bij $T_1$ de viscositeit *a*, *b*, *c* of *d* heeft, bij die temperatuur, dan ondergaat

de inwendige samenstelling een verandering, omdat het evenwicht zich gaat instellen, en pas als dat bereikt is, zal de oplossing verder onveranderd blijven. Bij $T_1$ is dat bv. het geval, wanneer de viscositeit *b* bereikt is, en bij $T_2$ in d'. Is zij bij een temperatuur kleiner dan die evenwichtswaarde, dan bestaat een neiging om toe te nemen; dit zal geschieden, als zij bij $T_1$ door *a* en bij $T_2$ door *a'*, *b'* of *c'* wordt voorgesteld; omgekeerd zal zij afnemen, wanneer zij de evenwichtswaarde overtreft, zooals bij $T_1$ in *c* of *d* en bij $T_2$ boven *d'* het geval is.

Wanneer men door *b* en *d'* een lijn trekt, zal die voorstellen, welke viscositeit de oplossing heeft, wanneer zich bij temperaturen tusschen $T_1$ en $T_2$ het innerlijk evenwicht heeft ingesteld. Deze lijn N—N' snijdt noodzakelijkerwijze alle lijnen van de groep *a*—*a'*, *b*—*b'* enz.

De verschillende beteekenis van de lijn N—N' aan den eenen, en de groep *a*—*a'* enz. aan den anderen kant, valt in het oog, wanneer men op de snelheid let, waarmee de verandering van $T_1$ tot $T_2$ tot stand komt. Denkt men zich dien overgang oneindig langzaam uitgevoerd, dan zal zich ten allen tijde de evenwichtstoestand kunnen instellen en wordt de verandering der viscositeit door een beweging langs N—N' voorgesteld. Heeft de afkoeling van $T_1 - T_2$ met oneindig groote snelheid plaats, dan blijft daarbij de inwendige toestand onveranderd, en wordt de lijn *a*—*a'* gevolgd. Beide groepen van lijnen kunnen onder deze omstandigheden zoowel van rechts naar links, als omgekeerd doorloopen worden.

Wanneer het innerlijk evenwicht zich practisch niet met groote snelheid instelt, zal een variatie van de temperatuur altijd meebrengen, dat, ook al verkeerde de oplossing aanvankelijk in evenwicht, dit daarna niet meer het geval is, zoodat na het constant worden van de temperatuur de verandering der viscositeit

voortgaat. Of zij toe- dan wel afneemt, hangt uitsluitend van den inwendigen toestand af, die na de temperatuursverandering bestaat, en niet daarvan, of die temperatuur door verwarming dan wel door afkoeling bereikt werd. Zoo zal in een oplossing, die bij $T_3$ de viscositeit $b''$ heeft, deze gaan toenemen, als de temperatuur constant blijft, onverschillig of zij door afkoeling van $T_1$ uit den toestand $b$, of door verwarming van $T_2$ uit den toestand $b'$ op $T_3$ is gebracht.

De veranderingen in de gelatineoplossing volgen geheel dit schema. De evenwichtslijn N – N′ is in § 3 bepaald als de limiet, waartoe bij iedere temperatuur de viscositeit nadert, als zij resp. door een punt boven en beneden die lijn voorgesteld wordt. Aan lijn $b - b'$ beantwoordt in fig. 2 de lijn, die aangeeft welke viscositeit de oplossing bij de verschillende temperaturen heeft, terstond nadat zij op die temperatuur gebracht is door afkoeling van af $70^0$ ($T_1$), waar zij zich in evenwicht bevond [1]).

Zonder aan te geven, waarin de verandering in de inwendige samenstelling bestaat (zie hoofdstuk IV), kan uit het voorafgaande toch reeds het een en ander over haar worden afgeleid.

In de eerste plaats moet die verandering reversibel zijn. Bij constante temperatuur is zoowel een toenemen als een afnemen der viscositeit gevonden, en daaruit volgt noodzakelijk, dat de verandering in de inwendige samenstelling van de oplossing ook in beide richtingen kan verloopen.

Ten tweede vindt men steeds, dat een oplossing,

---

[1]) Dit is waarschijnlijk niet volkomen juist. De viscositeitsbepalingen werden telkens verricht eenige minuten, nadat de temperatuur was bereikt, en daar juist in het begin de sterkste viscositeitsveranderingen optreden, moet op het oogenblik van waarneming reeds niet meer dezelfde inwendige toestand hebben bestaan. In ieder geval is zij als een benadering te beschouwen.

die bij een temperatuur, onverschillig bij welke, in evenwicht is, na een verwarming of afkoeling zich niet meer daarin bevindt. De aanleiding tot de verandering in de inwendige samenstelling wordt niet gegeven door het passeeren van één bepaalde temperatuur, zoodat het bestaan van een overgangspunt is uitgesloten. In overeenstemming hiermee vertoont de evenwichtslijn ook nergens een knik. Men komt derhalve tot de voorstelling, dat de inwendige samenstelling gelijkmatig met de temperatuur verandert.

Een derde conclusie, die uit figuur 3 kan worden getrokken, is de volgende. Terwijl bij 65° de eindtoestand oogenblikkelijk is bereikt, duurt het bij 55° ± 6 uur voor dit het geval is. Bij 50° naderen de stijgende en de dalende lijn elkaar nog langzamer, zoodat hier ± 4 dagen noodig zijn, voor de oplossing zich in een blijvenden toestand bevindt, en bij 46° is na 4 dagen aan de veranderingen nog geen einde gekomen; hier moet het evenwicht door extrapolatie worden bepaald. Men ziet hieruit, dat de snelheid, waarmee het evenwicht zich instelt, in hooge mate van de temperatuur afhangt; hoe lager de temperatuur, des te meer tijd wordt er voor vereischt. Daar bij 65° slechts enkele minuten noodig zijn, mag men wel aannemen, dat het bij nog hooger temperaturen zeker niet langer zal duren. De viscositeitsbepalingen, die bij 75°, 80° en 95° zijn verricht (§ 2) enkele minuten, nadat die temperatuur was bereikt, mogen dus als evenwichtswaarden worden beschouwd. Dit is dan ook bij het samenstellen van fig. 2 reeds geschied.

§ 5.

*Invloed van de voorgeschiedenis op de wijze, waarop de viscositeit bij constante temperatuur verandert.*

Om bij een temperatuur de viscositeit naar verlangen te zien toe of afnemen, moet de voorgeschiedenis op een bepaalde wijze worden ingericht. In de literatuur zijn uitsluitend waarnemingen beschreven, waarbij een vermeerdering der viscositeit met den tijd werd gevonden: de oplossing was dan vooraf op een hoogere temperatuur verwarmd.

Om een reeks afnemende viscositeiten te krijgen, moet men de voorgeschiedenis op een andere wijze kiezen. De oplossing moet eenige dagen gehouden worden bij een temperatuur, die een weinig lager ligt dan die, waarbij de waarneming geschieden zal. Deze temperatuur mag echter niet al te laag gekozen worden. Bij het onderzoek van de 10 % oplossing is 35° zeer geschikt gebleken. Wanneer een oplossing van 70° tot 35° wordt afgekoeld, wordt zij weldra uiterst visceus en gelatineert vervolgens. De veranderingen in de oplossing tijdens het verblijf op 35° zijn met de viscosimeters niet direct waarneembaar; dat zij optreden is echter buiten twijfel; want op 44° gebracht, wordt deze niet vloeibaar en bij 46° heeft dat slechts langzaam plaats, waarbij men de viscositeit geleidelijk ziet verminderen.

Door een kortdurende afkoeling op 35° wordt een ander resultaat verkregen; wordt n.l. de oplossing, nadat zij 5 minuten in het bad van 35° is geweest, op 44° gebracht, dan wordt zij terstond vloeibaar, en heeft een viscositeit, die slechts een weinig hooger is dan die van een oplossing, welke van 70° direct op 44° is afgekoeld. Wanneer men de oplossing weer 24 uur bij 44° laat, neemt de viscositeit toe tot gelatineering

optreedt, op dezelfde wijze als in § 3 werd beschreven. *Door de oplossing van 35⁰ op 44⁰ te brengen, neemt men in dit geval dus eerst een vloeibaar, en daarna een vast worden waar.*

Om dit verschijnsel te verklaren kan men van fig. 4 gebruik maken. N—N stelt de evenwichtslijn voor,

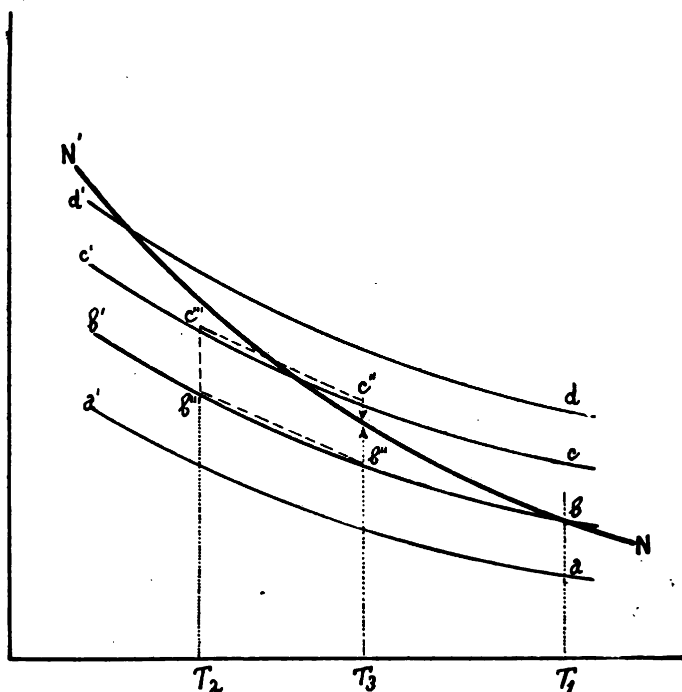



Fig. 4.

evenals in § 3 (blz. 19). Wordt de oplossing, die zich bij 70⁰ ($T_1$) in evenwicht bevindt (*b*), afgekoeld tot 35⁰, dan volgt zij daarbij de lijn voor constante inwendige samenstelling *b—b'*. Bij 35⁰ ($T_2$) wordt de viscositeit aanvankelijk voorgesteld door een punt, dat ver beneden de evenwichtslijn ligt (b'''). Tijdens een verblijf van 2 dagen bij die temperatuur verandert de inwendige

samenstelling, en neemt de viscositeit toe ($b''' - c'''$) echter niet zoo sterk, dat het evenwicht bereikt wordt; daarvoor zou een langere tijd noodig zijn. (§ 4, blz. 22). Bij de nu volgende verwarming wordt de lijn voor constante inwendige samenstelling $c' - c$ gevolgd. Bij $46^0$ ($T_3$) blijft de oplossing aanvankelijk een gel. Na eenige uren wordt zij vloeibaar: de wijze, waarop haar inwendige samenstelling verandert, is nu omgekeerd als na een voorafgaande verwarming. De viscositeit is grooter dan in het evenwicht, zoodat de lijn voor constante inwendige samenstelling $c' - c$, die bij de verwarming tot $46^0$ gevolgd is, de evenwichtslijn heeft gekruist. Of bij verwarming op $44^0$ ook de evenwichtslijn gekruist wordt, is uit de proeven niet op te maken. De verandering in de inwendige samenstelling, waardoor bij $T_2$ de viscositeit van $b'''$ tot $c'''$ toenam, is van dien aard, dat de oplossing bij $44^0$ den geltoestand moet blijven behouden.

Blijft de oplossing niet 2 dagen, maar slechts enkele minuten bij $35^0$, dan ondergaat de inwendige samenstelling daarbij slechts weinig verandering. De lijn, die nu de verandering bij verwarming tot $44^0$ voorstelt, zal van lijn $b - b'$ niet veel afwijken. Daar de toestandsveranderingen bij $44^0$ in laatste instantie alleen afhangen van den toestand, waarin de oplossing zich bevindt, is het onverschillig of het punt $c'''$ is bereikt door afkoeling van af $70^0$ of door een verwarming van af $35^0$. In beide gevallen moet dezelfde reeks veranderingen, viscositeitsvermeerdering en gelatineering optreden.

## § 6.

### *Vervolg. Conclusies over de veranderingen, die in een gel optreden.*

Wanneer een op $70^0$ verwarmde 10 % gelatine-glycerine oplossing tot *20*$^0$ wordt afgekoeld, en daarna

weer op 44° verwarmd, wordt zij terstond vloeibaar, evenals dit voor een kortdurende afkoeling op 35° beschreven is. Maar terwijl een verblijf van 2 dagen bij 35° voldoende is om te maken, dat de oplossing bij 44° niet meer vloeibaar wordt, is daar bij 20° veel meer tijd voor noodig. Een oplossing, die 5 dagen bij 20° graden was bewaard, had zoodra zij op 44° werd verwarmd, een viscositeit, die 10.000 × zoo groot is als die van water bij 20°, terwijl pas na een verblijf van 2 weken bij 20° de oplossing op 44° gebracht kon worden, zonder in den vloeibaren toestand over te gaan.

Plaatst men de oplossing in de ijskast, dan kan men ook door haar daarin langen tijd te houden niet bereiken, dat zij bij verwarming tot 44° den geltoestand blijft behouden. Zij verkrijgt altijd ongeveer dezelfde viscositeit als een oplossing, die van 70° direct op 44° is gebracht.

Uit de resultaten, die bij 35° en bij 20° verkregen zijn, kan men opmaken, dat bij die temperaturen een verandering in de inwendige samenstelling kan tot stand komen. Men kan haar beoordeelen naar de viscositeit, die de oplossing bij een daarop volgende verwarming tot 44° of hooger verkrijgt, en dan blijkt, dat zij bij lage temperaturen zeer langzaam verloopt. In een oplossing, die 2 dagen bij 35° was gebleven, was de inwendige samenstelling ongeveer dezelfde geworden, als in een oplossing, die één dag bij 44° had doorgebracht. En voor diezelfde inwendige samenstelling bij 20° was bereikt, moesten ± 14 dagen verloopen. Bij een oplossing, die in de ijskast staat, hebben de veranderingen met zoo geringe snelheid plaats, dat zij aan de waarneming ontsnappen : een verandering, zooals bij 44° in 24 uur optreedt, moet daar geweldig lang duren.

Bij 35° en lagere temperaturen is de oplossing, terwijl die veranderingen in haar inwendige samenstelling plaats hebben, een gel; men moet aannemen, dat de

veranderingen, die dan optreden, vergeleken kunnen worden met die, welke in den soltoestand plaats hebben; de vertraging van de veranderingssnelheid bij het dalen van de temperatuur, die in § 4 voor de sols is aangetoond, sluit zich dan ook volkomen aan bij wat hier uit de proeven over verblijf bij nog lagere temperaturen is afgeleid.

## § 7.

### *Vergelijking van het verband tusschen temperatuur en viscositeit in oplossingen van verschillende concentratie.*

Dezelfde methode, die gebruikt is om in de 10 $^0/_0$ oplossing het verband tusschen temperatuur en viscositeit na te gaan, is ook bij het onderzoek van oplossingen van andere concentratie gevolgd. De bepalingen zijn uitgevoerd voor een 1 $^0/_0$ en een 5 $^0/_0$ oplossing. In hoofdzaak gedragen alle concentraties zich op dezelfde wijze.

Bij temperaturen boven 70$^0$ werd de viscositeit bepaald, zoodra de oplossing de gewenschte temperatuur had aangenomen. De irreversibele chemische omzetting, die bij deze temperaturen in zoo sterke mate optreedt (zie § 2) kon derhalve niet tot storende fouten aanleiding geven. Bij 70$^0$ blijft de toestand langen tijd dezelfde, zoodat men mag aannemen dat bij de 1 $^0/_0$ en 5 $^0/_0$, evenals bij de 10 $^0/_0$ oplossing, beneden die temperatuur geen veranderingen voorkomen, die op de niet omkeerbare omzetting der gelatine berusten.

Veranderingen met den tijd treden altijd op, wanneer de temperatuur lager dan 70$^0$ is. Al naar gelang van de voorgeschiedenis wordt een toe- of afnemen der viscositeit gevonden. De gegevens, die hierbij verkregen werden, zijn in figuur 5 samengebracht en stellen in staat bij benadering het beloop van de evenwichtslijnen

aan te geven. Ter vergelijking is hier de evenwichtslijn voor de 10 % oplossing, van fig. 2, nog eens opgenomen. De viscositeit is des te grooter, naarmate de oplossing meer gelatine bevat. De verschillende lijnen loopen echter te zeer uiteen, dan dat een eenvoudige betrekking tusschen viscositeit en concentratie aangenomen

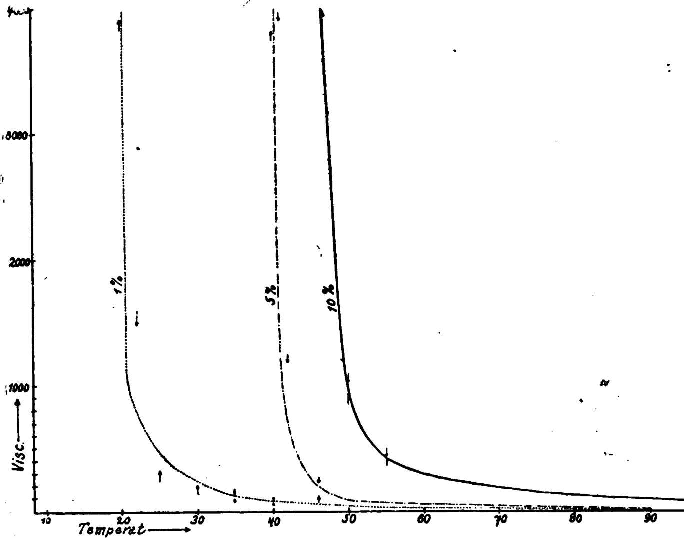



Fig. 5.
Invloed van de temperatuur op de viscositeit in een 10 %, 5 % en 1 % oplossing van gelatine in glycerine.

kan worden. Wanneer men van de hoogere temperaturen uitgaat, blijkt de viscositeit des te sterker toe te nemen, hoe lager de temperatuur wordt; echter blijft die vermeerdering betrekkelijk gering tot een voor iedere concentratie karakteristiek temperatuurgebied bereikt is. Daar begint een sterkere kromming; dit is in de 10 % oplossing bij ± 55°, in de 5 % oplossing bij ± 50° en in de 1 % oplossing bij ± 30° het geval. De kromming wordt dan al sterker en sterker, tot ten slotte één graad temperatuurverschil maakt,

dat de viscositeit niet meer met een viscosimeter bepaald kan worden en de oplossing in den geltoestand overgaat.

TABEL IV.

Verband tusschen de mate van kromming der viscositeit-temperatuur lijnen en de gelatineerings-temperatuur.

| Concentratie. | begin van de sterke kromming bij | gelatineering tusschen |
|---|---|---|
| 10 % | 55° | 45°—44° |
| 5 % | 50° | 41°—40° |
| 1 % | 30° | 21°—20° |

De snelheid, waarmee de gelatineering optreedt bij de hoogste temperaturen, waarbij zij tot stand komen kan, is des te geringer, naarmate die temperatuur lager is; de 10 % oplossing heeft bij 44° 1 dag noodig om in den vasten toestand over te gaan, de 5 % oplossing bij 40° 4 dagen, en de 1 % oplossing bij 30° twee weken.

## § 8.

## *Vertragende invloed van lage temperaturen op de gelatineering.*

De invloed, dien de temperatuur heeft op de snelheid, waarmee de verandering van den inwendigen toestand tot stand komt, wordt ook door de volgende proef duidelijk aan het licht gebracht.

Er wordt een aantal oplossingen van gelatine in glycerine gemaakt van verschillende concentraties, wisselend tusschen 2 % en ½ %. Met iedere oplossing worden 2 reageerbuisjes gevuld, zoodat twee reeksen buisjes verkregen worden, die volkomen aan elkaar gelijk zijn. Ze worden alle gedurende 5 minuten op 70° verwarmd: de eene reeks komt dan in de ijskast (bij ± 2°) de andere in een thermostaat van 20°.

Gedurende de eerste uren zijn alle oplossingen vloeibaar, alleen het buisje, dat de 2 % oplossing bevat, die in de ijskast wordt bewaard, kan omgekeerd worden zonder dat de oplossing haar plaats verandert. Men kan dit als kriterium beschouwen, dat zij in den geltoestand is overgegaan. De andere oplossingen vertoonen alle een meer of minder groote taaiheid, overeenkomstig hun concentratie; ze is in de kou overal grooter dan in de even sterk geconcentreerde oplossingen bij 20°.

De toestand van deze oplossingen blijft niet voortdurend dezelfde. Na korten tijd (3 uur) is de 2 % oplossing bij 20° ook in den geltoestand overgegaan; de viscositeit der andere neemt bij die temperatuur gedurende de volgende dagen langzaam toe, waarbij de 1½ % en de 1 % oplossing resp. op den 3en en op den 8en dag zoo taai worden, dat zij bij het omkeeren van de buisjes geen vormverandering meer vertoonen. De ¾ % oplossing is na 14 dagen nog vloeibaar, de grens tusschen de bij 20° wel en niet gelatineerende oplossing ligt derhalve tusschen 1 % en ¾ %.

Bij de in de ijskast geplaatste buisjes komt een zoo groote verandering niet voor, de viscositeit schijnt in alle concentraties de aanvangswaarde te blijven behouden; de grens tusschen de oplossingen, die bij 2° resp. wel en niet gelatineeren ligt dus tusschen 2 % en 1½ %.

Als resultaat van deze proef verkrijgt men dus de volgende tabel:

TABEL V.

Vergelijking van de gelatineering van oplossingen van gelatine in glycerine met verschillende concentraties bij 20° en bij 2°.
+ beteekent gegelatineerd; — beteekent niet gegelatineerd.

**20°.**

| Conc. | 1e | 2e | 3e | 4e | 5e | 6e | 7e | 8e tot | 14e dag. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 % | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 1½ % | — | — | + | + | + | + | + | + | + |
| 1 % | — | — | — | — | — | — | — | + | + |
| ¾ % | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| ½ % | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

**2⁰.**

| Conc. | 1e | 2e | 3e | 4e | 5e | 6e | 7e | 8e tot 14e dag. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 % | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| $1^1/_2$ % | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 1 % | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| $^3/_4$ % | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| $^1/_2$ % | – | – | – | – | – | – | – | – | – |

*Terwijl men er aan gewoon is, dat de gelatineoplossing bij hoogere temperatuur een sol en bij lage een gel is, wordt hier het omgekeerde gevonden: zoowel de $1^1/_2$ % als de 1 % oplossing zijn bij 20⁰ vast en bij 2⁰ vloeibaar.* De oorzaak ligt in de traagheid, waarmee in de glycerinegelatine de gelatineering optreedt. Bij 20⁰ is er al geruime tijd voor noodig, maar bij 2⁰, waar men zou verwachten, dat ze sterker zou zijn, verloopt ze zoo langzaam, dat practisch de aanvankelijke toestand onveranderd behouden blijft.

## § 9.

### *Vorm van de viscositeit-tijd curve onder omstandigheden, waar gelatineering optreedt.*

Als het type, dat de veranderingen der viscositeit in de gelatine oplossing volgen, is tot nog toe een eenvoudige kromme beschouwd, die in figuur 1 is voorgesteld. Het komt echter voor, dat men een afwijkend beloop aantreft en wel dan, wanneer men de veranderingen nagaat bij een temperatuur, waarbij de oplossing op den duur in den geltoestand overgaat. In figuur 6 vindt men de kromme, die bij de 10 % oplossing bij 44⁰ werd verkregen [1]), ter vergelijking

[1]) Een dergelijke kromme is door Wo. Ostwald, met behulp van door Von Schroeder verkregen gegevens, geteekend. Zie Grundriss der Kolloidchemie I zweite Aufl. bl. 192 (1911).

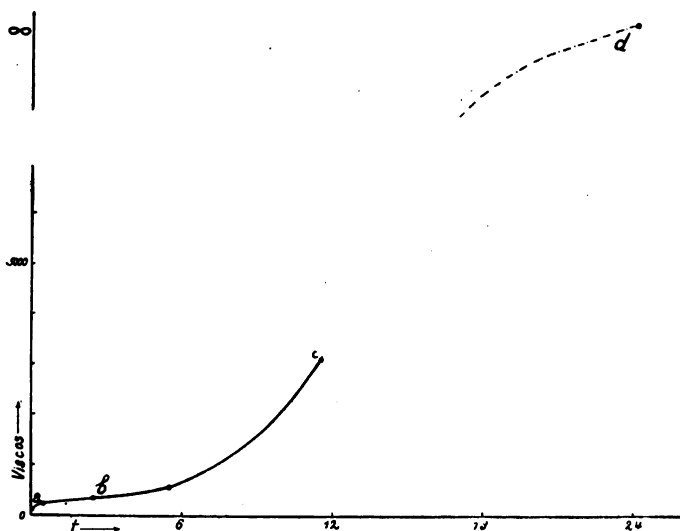



Fig. 6.
Verandering van de viscositeit met den tijd in een 10 % oplossing van gelatine in glycerine bij 44°. Gelatineering.
Op de abscis de tijd in uren; op de ordinaat de viscositeit.

met de reeds vroeger gegeven krommen, die het beloop bij 46° en hooger voorstellen. Figuur 7 geeft hetzelfde bij een 5 % oplossing, resp. bij 40°, waar de oplossing in het evenwicht een gel, en bij 46°, waar zij in het evenwicht een sol is. In plaats van hoe langer hoe meer af te nemen, begint de verandering hier voortdurend sneller te verloopen, waarbij ten slotte de bepaling onmogelijk wordt, als de gelatineering plaats heeft. Uit dit beloop krijgt men niet den indruk, dat de oplossing tot een evenwichtstoestand nadert.

In beide figuren kan men nog een tweede kromming van deze lijn vinden. Men treft haar aan gedurende de eerste uren, nadat de oplossing de onderzoekingstemperatuur heeft bereikt. Zij is tegengesteld aan de het eerst vermelde, en komt volkomen overeen met

die van de lijnen, die betrekking hebben op temperaturen, waarbij de soltoestand blijft bestaan.

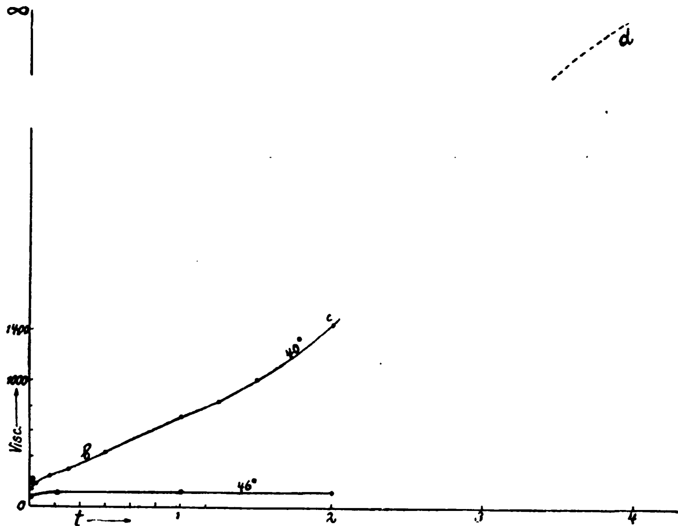



Fig. 7.
Verandering van de viscositeit met den tijd in een 5 % oplossing bij 46° en bij 40°. Gelatineering.
Op de abscis de tijd in dagen; op de ordinaat de viscositeit.

Men kan niet aannemen, dat de verandering in de oplossing, die aan deze sterke vermeerdering der viscositeit ten grondslag ligt, onbepaald doorgaat; op den duur wordt (zie § 14) een constante toestand bereikt. Aan de snelle vermeerdering der viscositeit komt eens een eind, zoodat nog een derde kromming moet bestaan, waardoor de richting tot die van de abscis nadert.

De curven van figuur 6 en 7 vertoonen dus achtereenvolgens een kromming $a-b$ met de concaviteit naar de abscis gewend, een kromming $b-c$ met de concaviteit van de abscis af, en ten slotte een kromming $c-d$ weer met de concaviteit naar de abscis toe.

Deze laatste is in de figuren door een gestippelde lijn aangegeven, daar haar beloop niet op experimenteel gevonden viscositeitswaarden berust. De ordinaat is onderbroken om te doen uitkomen, dat het punt, dat voor de viscositeit resp. na 24 uur en na 4 dagen is aangegeven, met de viscosimetermethode niet bepaald kan worden. Daar het begin van de kromme zich niet onderscheidt van het beloop bij hoogere temperaturen (onder 70°), kan men verwachten, dat de verandering in de inwendige samenstelling in beide gevallen op dezelfde wijze optreedt; bij de gelatineeringstemperatuur komt echter zoodra die verandering een eind is voortgegaan, een andere factor op de verandering van de viscositeit een grooten invloed uitoefenen; die invloed is zoo belangrijk, dat de vloeistof na eenigen tijd niet meer doorloopt.

## § 10.

### *Invloed van rust en beweging van een sol op de viscositeit.*

In de voorafgaande §§ is bij de bespreking van het temperatuursgebied tusschen 46° – 70°, waarin de 10 % oplossing alleen als sol kan voorkomen, de aandacht voornamelijk gevestigd geweest op die veranderingen der viscositeit, waaruit men conclusies over de wijziging van de inwendige samenstelling kan trekken. Er komen echter andere voor, die men niet met de inwendige samenstelling in verband brengen kan. Wanneer men eenige malen achtereen bepaalt, hoeveel tijd een oplossing noodig heeft om door den viscosimeter te vloeien, blijkt de doorlooptijd, die de eerste maal gevonden wordt, altijd wat langer te zijn, dan bij herhalingen. Een voorbeeld daarvan geeft de volgende tabel:

## TABEL VI.

Verandering van de viscositeit van een 10% oplossing van gelatine in glycerine bij 50° terwijl zij door den viscosimeter vloeit.

| Tijd, nadat de oplossing op 50 % gebracht is. | DOORLOOPTIJD. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1ste bepaling | 2e bepaling | 3e bepaling | 4e bepaling |
| na 0 uur | 3′53.0″ | | | |
| na 24 uur | 4′40.0″ | 4′38.0″ | 4′36.2″ | 4′36.4″ |
| na 48 uur | 4′59.0″ | 4′57.4″ | 4′56.0″ | |
| na 96 uur | 5′25.0″ | 5′22.4″ | | |

Men kan hier afzien van de verandering, die de viscositeit in den loop dezer vier dagen ondergaat, en die op de wijziging in de inwendige samenstelling berust. Bij de 4 bepalingen, die na 24 uur direct na elkaar verricht werden, overtrof de doorlooptijd de eerste maal de latere met ongeveer 4 seconden. Na 24 en 48 uur werd een dergelijke uitkomst verkregen. Deze verschillen zijn hier slechts klein, zoodat zij de verandering van de inwendige samenstelling niet bedekken, maar zij treden niettemin toch regelmatig op.

Bij hoogere temperaturen is dit verschijnsel minder sterk uitgesproken, en bij 65° is een verschil niet meer aan te toonen; bij lagere worden de afwijkingen tusschen de verschillende waarden hoe langer hoe grooter. Als oorzaak moet men blijkbaar een verandering beschouwen, die in verband staat met het in beweging brengen van de vloeistof. Wanneer zich in een oplossing bij eenige temperatuur, voor zoover de inwendige samenstelling betreft, het evenwicht ingesteld heeft, kan haar toestand er nog van afhangen, of zij in rust of in beweging onderzocht wordt. Blijft zij eenigen tijd kalm staan, dan neemt de viscositeit toe; door beweging wordt de verandering weer te niet gedaan. Bij het gebruik van Ostwald's viscosimeters

leert men de viscositeit in rust natuurlijk niet kennen; in dit opzicht zou een andere methode van viscositeitsbepaling de voorkeur hebben verdiend.

In § 21 zal worden nagegaan in hoeverre men deze verandering met degene, waarop de gelatineering berust, in verband brengen kan.

## SAMENVATTING.

In dit hoofdstuk is onderzocht, welk verband tusschen de viscositeit van een gelatineoplossing en haar voorgeschiedenis bestaat.

1. Voor de veranderingen der viscositeit beneden 65° onder constante uitwendige omstandigheden, hebben wij twee oorzaken leeren kennen. De eene hangt uitsluitend met de thermische voorgeschiedenis samen en berust daarop, dat zich bij iedere temperatuur een andere evenwichtstoestand in de inwendige samenstelling instelt; de andere hangt er uitsluitend van af, of de oplossing rustig heeft gestaan of in beweging is geweest.

2. Het evenwicht in de inwendige samenstelling stelt zich bij hooge temperatuur snel in en bij lage veel langzamer. De veranderingen, die in den geltoestand tot stand komen, sluiten zich geheel bij die in den soltoestand aan.

3. De veranderingen, die onafhankelijk van de thermische voorgeschiedenis in een sol optreden, wanneer men ze rustig laat staan, zijn des te grooter naarmate de temperatuur lager is.

4. Uit de wijze, waarop de viscositeit verandert bij een temperatuur, waarbij ten slotte gelatineering optreedt, kan men afleiden, dat ook bij den overgang in den geltoestand twee verschillende oorzaken samenwerken.

## HOOFDSTUK II. — GEL-VISCOSITEIT.

### § 11. *Methode.*

Voor het onderzoek van de gelatinegels heb ik een toestel gebruikt, dat in figuur 8 schematisch is afgebeeld. Het is gebouwd met de bedoeling snel en nauwkeurig een indruk te verkrijgen over de lengteveranderingen, die om eenige reden bij een gelatinegel optreden, en haar temperatuur en spanning naar verlangen te regelen.

De gel werd voor het onderzoek gebruikt in den vorm van kleine reepjes; deze werden vervaardigd door de warme oplossing in een vorm te gieten en te laten gelatineeren. Zij waren 30 m.M. lang, 7 m.M. breed en 4 m.M. dik. Zoo'n reepje wordt in een klemmetje (*a*) bevestigd, dat aan een statief gefixeerd is. Het andere einde wordt gevat in een tweede klemmetje (*b*) dat aan een magneetstaaf (*m*) is verbonden. Dit staafje maakt deel uit van een kleine balans, die in *d* haar draaipunt heeft, terwijl de verbindingen bij *p* en *q* door een kleine as worden tot stand gebracht. In *c* is een stukje koper opgehangen, dat even zwaar is als de staaf *m* en het klemmetje *b* te samen. De kracht, die door het gewicht van deze beide deelen op het reepje wordt uitgeoefend, is op deze wijze volkomen gecompenseerd.

De magneetstaaf hangt vrij in het midden van een draadklos *e*; wanneer daar een electrische stroom doorgaat, zal er naar gelang van de stroomrichting, op den magneetstaaf een aantrekkende of een afstootende kracht worden uitgeoefend, die op het reepje

gel wordt overgebracht. Bovendien bestaat er gelegenheid bij *g* een gewicht aan den staaf op te hangen. Het reepje gel kan dus op twee verschillende wijzen belast worden.

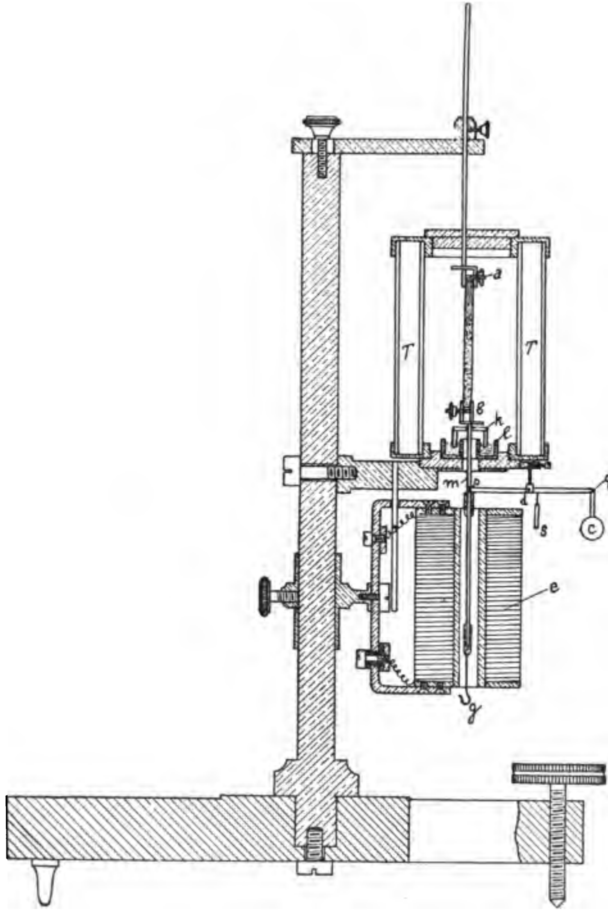



Fig. 8.

Iedere lengteverandering van het reepje heeft een verplaatsing van den magneetstaaf en door dezen van het hefboomstelsel tengevolge. Bij *d* is een klein

spiegeltje (*s*) bevestigd, dat alle bewegingen meemaakt, en waarvan de uitslagen met kijker en schaal worden afgelezen. De schaal is in millimeters verdeeld, terwijl 0.1 m.M. nog kan worden geschat. Bij de gekozen afmetingen van apparaat en schaalafstand beantwoordde 0.1 m.M. schaal aan 0.6 $\mu$ lengteverandering van de gel. Op deze wijze krijgt men alleen een oordeel over de lengte*veranderingen* van het gelreepje: de totale lengte kan niet worden bepaald.

Is het noodig een constante belasting gedurende langen tijd te laten werken, dan wordt een gewicht in *g* aangebracht. In alle andere gevallen wordt de belasting verkregen door een stroom door den draadklos te zenden. De stroomsterkte wordt met een milliampèremeter gemeten; de opstelling der schakelapparaten is zoodanig gekozen, dat een geleidelijke versterking van den stroom in een willekeurigen tijd mogelijk is. Het regelen van de stroomsterkte kan gelijktijdig met de aflezing door den kijker geschieden, zoodat een lengtebepaling op ieder oogenblik van de verandering der belasting kan plaats hebben.

De kracht, die door een stroom wordt uitgeoefend, hangt af van de plaats, die de magneetstaaf ten opzichte van den draadklos inneemt, en is dus bij iedere waarneming een andere. Zij werd empirisch bepaald door vergelijking met in *g* aangebrachte gewichten (25 milliamp. = ± 0,1 gram).

Daar het bleek, dat zelfs zeer kleine trillingen groote storingen bij de lengteveranderingen kunnen geven, werd het toestel op de schokvrije ophanginrichting van Julius[1]) geplaatst. Zij voldeed volkomen aan de eischen, die hier gesteld werden.

De temperatuur van het reepje wordt geregeld met behulp van een kleinen thermostaat, T—T, die als

[1]) W. H. Julius, Wied. Ann. **56**, 151, (1895) Drud. Ann. **18**, 206, (1905).

een mantel om het reepje aangebracht is. De afmetingen zijn zeer klein gekozen, daar het gebruik van een roerinrichting met haar onvermijdelijk stooten vermeden worden moet. De temperatuurregeling geschiedt met een thermoregulator met electrisch contact, de verwarming door een bifilair gewonden dunnen koperdraad (2 $\Omega$ weerstand), terwijl een accumulator van 4 volt den stroom levert. Deze deelen zijn in de met paraffine gevulde ruimte T—T aangebracht, maar zijn niet in de figuur geteekend. Grootere schommelingen om de gewenschte temperatuur dan van $0{,}1^0$ à $0{,}2^0$ kwamen niet voor.

Om de binnenruimte van den thermostaat, de luchtruimte waarin het gelreepje wordt opgehangen, van de omgeving te scheiden, bleek nog een speciale inrichting noodig. In den bodem van deze ruimte is een opening aangebracht, waardoor de magneetstaaf (m) naar buiten gaat. Rondom deze opening is een ringvormig bakje (l) gebouwd, dat met vloeibare paraffine werd gevuld. Aan den magneetstaaf is een celluloid klokje (k) bevestigd, dat in de paraffine dompelt. Op deze wijze is een volledige afsluiting verkregen, terwijl de vrije beweging van den magneetstaaf is gewaarborgd. De afmetingen zijn zoo gering, dat het gewichtsverschil door meer of minder diep indompelen van het klokje in de paraffine op de totale belasting geen merkbaren invloed uitoefent. Deze afsluiting kan alleen dan goed functioneeren, wanneer de luchtdruk binnen en buiten den thermostaat gelijk is. Het was daarom noodig een verbinding tusschen cuvette en omgeving te maken, waardoor drukverschillen (door temperatuurverandering) zich konden vereffenen; hiertoe dient een capillair, waarin een chloorcalciumbuisje was geschakeld, om het binnendringen van waterdamp uit te sluiten.

De gebrekkige inrichting van den thermostaat (warme

mantel en koude boven- en benedenvlakken) was oorzaak, dat, als een waterige gel onderzocht werd, voortdurend waterdamp op bodem en deksel condenseerde, waarbij de gel voortdurend water verloor. Het gelukte dit bezwaar te ontwijken door een oplossing van gelatine in glycerine te gebruiken. De waterdampspanning van dit mengsel blijft ook bij de hoogste onderzochte temperaturen (40°) nog beneden de spanning van verzadigden waterdamp bij kamertemperatuur. Een verandering van de samenstelling van de onderzochte reepjes gel was op deze wijze door de keuze van het materiaal en den bouw van het toestel vrijwel uitgesloten. Een reepje gel, waarvan het gewicht ± 1,2 gram bedraagt, vertoonde nooit grootere gewichtsverandering dan van 10 mg., terwijl in den regel geen grootere afwijkingen dan van 1 à 2 mg werden gevonden.

§ 12.

*Onderscheiding van elastische nawerking en fluiditeit.*

Wanneer een reepje gelatinegel, dat in het toestel bevestigd is, op constante temperatuur gehouden wordt, zal een belasting een lengtevermeerdering ten gevolge hebben, die niet op het oogenblik der belasting ten einde loopt, maar nog een willekeurig langen tijd blijft voortgaan. In de eerste minuten neemt de lengte het snelste toe; langzamerhand wordt dit minder en na eenige uren wordt een snelheid bereikt, die slechts geringe verandering vertoont. Stelt men de lengte als functie van den tijd voor, dan wordt een lijn verkregen zooals figuur 9 aangeeft. Zij heeft een volkomen gelijkmatig beloop, mits vermeden wordt, dat schokken van eenigen aard op het gelreepje kunnen werken. Door iederen schok neemt de lengte plotseling toe en wordt de continuiteit verbroken.

Iets dergelijks vindt men, wanneer de kracht, die op het reepje gedurende eenigen tijd heeft gewerkt, wordt verminderd. Op het oogenblik, waarop dat geschiedt, neemt de lengte plotseling af en in den daarop volgenden tijd gaat de lengtevermindering voort. Terwijl na het vermeerderen van de belasting de lengtevermeerdering onbeperkt blijft aanhouden, is dat met de verkorting na haar vermindering niet het geval; zij begint hoe langer hoe langzamer te verloopen, na korter of langer tijd komt zij tot stilstand en maakt voor een lengtevermeerdering plaats. Deze blijft dan aanhouden, zoolang de overgebleven belasting dezelfde blijft; ze bereikt weldra haar maximumsnelheid en vertoont verder een dergelijk beloop, als na het aanbrengen van een belasting gevonden wordt.

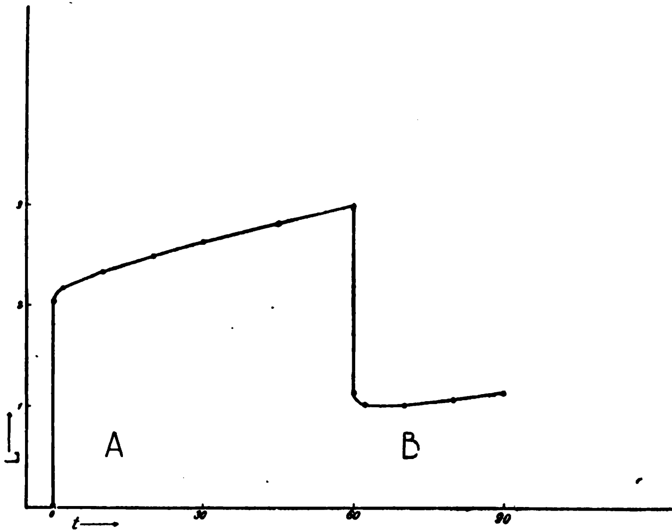



Fig. 9.
Verandering van de lengte van een reepje 10 % gelatine-glycerine gel na belasting (A) en ontlasting (B).
Op de abscis de tijd in minuten; op de ordinaat de lengteverandering in schaaldeelen.

Wij hebben hier te maken met een superpositie van lengteveranderingen door verschillende oorzaken. In de eerste plaats wordt hier het verschijnsel aangetroffen, dat zoowel de verlenging bij de belasting, als de verkorting bij de ontlasting nog voortduren, nadat de spanning een constante waarde heeft verkregen. Het is waarschijnlijk, dat dit een nawerking is, die daarop berust, dat zich de evenwichtslengte pas heeft ingesteld, als de spanning eenigen tijd constant gebleven is. De lengte, die het reepje gel verkrijgt op het oogenblik, dat een verandering in de belasting plaats heeft, is door de grootte daarvan volkomen bepaald, en zou ook voortdurend dezelfde blijven, als niet door die belastingverandering tegelijk ook een verandering in den inwendigen toestand was ingeleid, die op de rekbaarheid invloed oefent. Zij heeft echter niet zoo snel plaats, dat de eindtoestand oogenblikkelijk bereikt wordt. Deze voorstelling komt hierop neer, dat bij verschillende belasting verschillende rekbaarheid bestaat, maar dat de rekbaarheid pas langzamerhand de bij de belasting behoorende waarde aanneemt. [1])

Van dit standpunt bezien bestaat tusschen belasting en lengte dezelfde betrekking als tusschen temperatuur en viscositeit. In beide gevallen neemt men aan, dat een variabele niet alleen een directen invloed ondervindt van de verandering van een andere, maar bovendien een indirecten, daar tegelijkertijd in den inwendigen toestand iets gewijzigd wordt, en die variabele ook daarvan afhangt. De diagrammen figuren 6 en 7 moeten van de elasticiteitsbetrekkingen even goed rekenschap kunnen geven als van de viscositeit en het gelukte dan ook gemakkelijk aan te toonen, dat

---

[1]) Deze verandering van den inwendigen toestand is een geheel andere als die, waarvan in de rest van deze verhandeling sprake is.

de richting der nawerking bij een of andere belasting *niet* er van afhangt, of die verkregen werd door vermeerdering of vermindering van de rekkende kracht.

Een lengteverandering, die als elastische nawerking moet worden opgevat, zal geleidelijk afnemen en ten slotte tot een stationairen toestand voeren. Als een verkorting in een verlenging overgaat, of een verlenging blijft aanhouden, zonder dat een neiging bestaat tot een blijvenden toestand te geraken, is dit niet op nawerking terug te voeren. Daarbij moet een andere oorzaak werkzaam zijn, die met elasticiteit niet in verband staat.

Bij het vaststellen van deze oorzaak hebben de volgende overwegingen een rol gespeeld. Beziet men nog eens figuur 9, dan blijkt daaruit, dat de lengteverandering bij de belasting ongeveer even groot is, als bij de ontlasting. De lengte in onbelasten toestand is echter vermeerderd, zoodat door de belasting een vormverandering tot stand gebracht wordt. Deze kan vooral bij hooge temperatuur zeer aanzienlijk zijn. Bij $40^0$ werd een reepje, dat aanvankelijk de gewone afmetingen ($30 \times 7 \times 4$ m.M.) had, in 5 uur ongeveer 10 m.M. langer (zie § 14), terwijl de dikte en de breedte, vooral in het midden, dienovereenkomstig verminderden. Deze vormverandering treedt altijd op, zoolang een kracht op de gel werkt en hangt van de grootte en de richting van die kracht af. Behalve de vorm verandert aan het reepje gel, voor zooverre uiterlijk waarneembaar is, niets; de samenhang wordt nergens verbroken, scheuring treedt niet op, de homogeniteit blijft behouden.

Deze reeks verschijnselen laat zich gereedelijk verklaren, wanneer men de vormveranderingen aan de fluiditeit van de gel toeschrijft. Onder zekere omstandigheden, zooals hooge temperatuur en geringe concentratie kan deze vloeistofeigenschap sterk uitgesproken zijn, zoodat men slechts met zeker voorbehoud van den

eigen vorm van een gel kan spreken. Men neemt soms waar, dat een reepje gel zijn vorm gaat aanpassen aan dien van het vat, waarin het bewaard wordt. Aan den anderen kant is een watervrije gel een zoo harde massa, dat men aan een overeenkomst met een vloeistof niet zoo dadelijk denkt. Er bestaan een groote reeks toestanden, die een onafgebroken overgang tuschen deze uitersten vormen.

Wanneer een reepje gel onder invloed van een belasting een vormverandering vertoont, die op fluiditeit berust, kan men de verandering van de lengte *dl* in den tijd *dt* evenredig stellen aan de belasting en aan een constante, die de reciproke viscositeitsconstante is.

$$\frac{1}{l}\frac{dl}{dt} = \frac{F}{q\eta} \quad (1)$$

F = belasting.
l = lengte.
$q$ = doorsnede.
$\eta$ = viscositeitsconstante.
$t$ = tijd.

Hieruit volgt

$$\eta = \frac{F.\,l}{q\frac{dl}{dt}} \quad (2)$$

De dimensieformule van $\eta$ is $M L^{-1} T^{-1}$, en komt derhalve overeen met die van $\eta$ bij vloeistoffen, welke uit de stroomsnelheid in capillaire buizen afgeleid is.

Deze formule (2) stelt in staat op eenvoudige wijze de viscositeitsconstante van een gel te bepalen uit de snelheid, waarmee haar vorm door een bekende kracht verandert. De moeilijkheid ligt echter in de bepaling van de lengteverandering, want elastische nawerking moet daarbij worden geëlimineerd. Beide oorzaken kunnen elkaar summeeren, maar ook elkaar tegenwerken. Het eerste is het geval, als de toestand onderzocht wordt terstond na de vermeerdering van

een belasting. Elastische nawerking en fluiditeit hebben dan beide een verlenging tengevolge; op dit geval heeft de linkerhelft van figuur 9 (A) betrekking. In het geval van de rechterhelft van figuur 9 (B) heeft de belasting een vermindering ondergaan zonder de waarde 0 te bereiken. (Onbelast is een vrij hangend reepje nooit, want het eigen gewicht kan hier niet verwaarloosd worden.) Door de elastische nawerking zal hier een verkorting, door de fluiditeit een verlenging optreden; de kromme geeft de summatie van deze twee invloeden te zien; aanvankelijk overweegt de elastische nawerking boven de fluiditeit en neemt men een verkorting waar; wanneer de nawerking minder wordt, is het omgekeerde het geval.

Aan een lijn van het type van figuur 9A is moeilijk te onderscheiden waar de nawerking, en waar de fluiditeit den grootsten invloed heeft. Richt men zijn bepalingen echter zoo in, dat een lijn wordt verkregen zooals in figuur 9B is voorgesteld, dan heeft men in de verandering van richting een bruikbaar criterium. In de volgende § zal worden aangetoond dat de fluiditeit niet steeds dezelfde blijft en dat het noodig is haar zoo spoedig mogelijk na het aanbrengen van een belasting te bepalen. In verband daarmee meen ik geen groote fout te maken, wanneer de lengteveranderingen kort na het overgaan van de verkorting in een verlenging als maat genomen worden.

De gevolgde methode komt dus hierop neer, dat een reepje gel met een gewicht P belast wordt, terwijl tegelijk een stroom door den draadklos om den magneetstaaf wordt gezonden, zoodat de totale belasting een weinig grooter is dan P. Na enkele minuten wordt de stroom verbroken en blijft als belasting alleen het gewicht P. Dan heeft een verkorting plaats, die na enkele minuten in een verlenging overgaat; deze laatste dient voor de berekening der viscositeit.

## § 13.

### *Verband tusschen gel-viscositeit en belasting.*

Alvorens er toe over te gaan, de gel-viscositeit als maatstaf voor veranderingen in gelatine-oplossingen te nemen, moeten wij nog eenige meer algemeene beschouwingen over de waarde der resultaten, die deze methode kan verschaffen, laten voorafgaan.

De snelheid, waarmee een reepje gel bij constante temperatuur door constante kracht in lengte toeneemt, blijft, afgezien van de periode, waarin elastische nawerking een grooten invloed heeft, niet voortdurend dezelfde. In bijna alle gevallen heb ik de lengtevermeerdering gedurende minstens 24 uur gevolgd en met de op deze wijze verkregen gegevens een lengte-tijd kromme geteekend. Het type, dat deze lijnen vertoonen is steeds hetzelfde: de snelheid is in het begin het grootst, en neemt in de eerste uren vrij sterk af; daarna komt een periode, waarin zij veel minder verandert en waarbij een neiging bestaat tot een constante waarde te naderen. Alleen bij een zeer kleine belasting en lage temperatuur wordt deze eindsnelheid zoo klein, dat zij aan de waarneming ontsnapt, en kan men den indruk krijgen, dat een constante lengte bereikt is.

Wanneer uit een dergelijke *l-t* kromme de viscositeit van de gel op verschillende tijdstippen berekend wordt, vindt men, dat zij in het begin het grootst is, allengs vermindert, en tot een eindwaarde nadert. Het is nu de vraag, welke beteekenis aan deze verschillende waarden toegekend kan worden.

De dagelijksche ervaring en het onderzoek van de elasticiteit leveren het bewijs, dat de toestand der gelatinegels in hooge mate van de temperatuur afhangt; maar tevens, dat, evenmin als bij de sols, terstond na het bereiken van een temperatuur constante eigenschappen worden gevonden. Wanneer de viscositeit

als maatstaf voor den toestand wordt beschouwd, moet hetzelfde aan het licht komen. Uit de lijnen van figuur 11 is dit gemakkelijk af te leiden. Zij zijn verkregen van volkomen gelijke reepjes gel, bij dezelfde temperatuur en dezelfde belasting. Voor kromme I heeft een reepje gediend, dat uit de op 70° verwarmde oplossing werd gegoten en terstond na de gelatineering bij 40° werd onderzocht. Kromme II is afkomstig van een reepje, dat tegelijk werd gemaakt, maar daarna 1 dag bij 40° werd bewaard. Reepje I neemt veel sneller in lengte toe dan reepje II; dat wijst er op, dat de viscositeit van reepje II, terwijl het bij 40° werd bewaard, is toegenomen. Deze vermeerdering moet ook hebben plaats gehad bij reepje I, terwijl het in het toestel werd onderzocht; zij moet dus een van de oorzaken zijn, waardoor de verlengingssnelheid in deze 24 kleiner geworden is.

Deze thermische nawerking kan echter niet de eenige factor zijn, die het beloop van de *l-t* kromme bepaalt. Wanneer een reepje gel onderzocht wordt, dat zoolang bij dezelfde temperatuur bewaard is, dat het daarbij niet meer verandert, kan de verlenging toch niet van het begin af door een rechte lijn worden voorgesteld. Dit blijkt uit de kromme van figuur 13. Voor curve III en IV zijn reepjes gel gebruikt, die resp. een en drie weken bij 20° waren bewaard. Zij geven beide ongeveer dezelfde *l-t* kromme, waaruit kan worden afgeleid, dat na een week een constante toestand bereikt is. Toch neemt ook hier de snelheid der verlenging gedurende de eerste 24 uur steeds af; men kan daarin het bewijs zien, *dat de viscositeit van een gel door de belasting veranderd wordt.*

Deze resultaten betreffende de viscositeit herinneren aan die, welke in § 12 over de elasticiteit werden meegedeeld. Daar bleek, dat bij een reepje gel, dat geen veranderingen ondergaat, die op de thermische

voorgeschiedenis zijn terug te voeren, de rekbaarheid verandert, wanneer de belasting een wijziging ondergaat, en pas na eenigen tijd de bij die belasting behoorende waarde verkrijgt. Het is niet onmogelijk, dat in beide gevallen een zelfde verandering in de gel aan het verschijnsel ten grondslag ligt. Waarin deze bestaat, ontgaat geheel aan onze waarneming. Voordat de viscositeit een constante waarde verkregen heeft, moet een belasting meer dan 24 uur dezelfde gebleven zijn, en het vermoeden ligt dus voor de hand, dat de elastische nawerking ook minstens 24 uur duurt. Wegens de superpositie van de verschillende lengteveranderingen is dit experimenteel niet uit te maken. Uit figuur 9 volgt, dat de nawerking in geen geval zoo sterk kan zijn, dat men een groote fout maakt, wanneer men de viscositeit uit de *l*-*t*-kromme berekent.

De verandering in een gel, die door een belasting wordt teweeggebracht, is omkeerbaar, maar evenals voor haar optreden is ook voor haar teruggaan geruime tijd noodig. Wanneer een belasting, die 24 uur geduurd heeft, slechts voor korten tijd wordt onderbroken, zal de viscositeit daardoor ternauwernood beinvloed worden. Men kan dit uit de volgende proef afleiden. Een reepje gel, dat 3 weken bij 20° bewaard was, werd bij 20° met 3 gram belast. Kromme I van figuur 10 geeft aan, hoe de lengte gedurende de eerste 24 uur veranderde. De belasting werd vervolgens gedurende 10 minuten verwijderd en daarna weer hersteld, maar dit had op de richting van de *l*-*t*-kromme bijna geen invloed (II). Daarna werd het gewicht gedurende 14 uur weggenomen. Nu ging de viscositeit, hoewel niet volkomen, toch voor een groot deel tot de waarde, die zij voor de eerste belasting had, terug, want bij het opnieuw aanbrengen van de belasting werd kromme III verkregen, die veel op kromme I gelijkt.

Wij kunnen nu de vraag overwegen, in hoeverre de gelviscositeit, die uit de *l-t*-kromme berekend is, met de solviscositeit, die uit den doorlooptijd door Ostwald's viscosimeters is bepaald, vergeleken kan worden. In de eerste plaats kan vastgesteld worden,

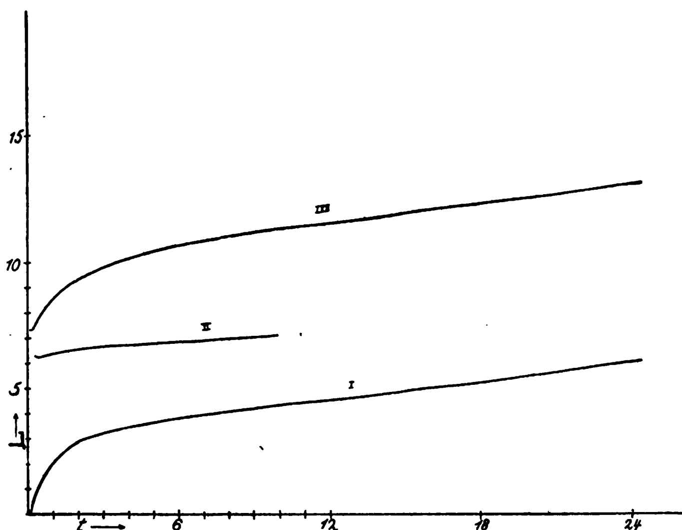



Fig. 10.

Lengtevermeerdering van een reepje 10 % gelatine-glycerinegel bij 20° onder invloed van eigen gewicht en belasting met 3 gram. Op de abscis de tijd in uren; op de ordinaat de lengteverandering in schaaldeelen.

I. Belasting gedurende 24 uren.
II. Na I gedurende 10 minuten de belasting verwijderd, en daarna gedurende 10 uur hersteld.
III. Na II gedurende 14 uur de belasting verwijderd, en vervolgens weer 24 uur voortgezet.

dat de viscositeit van de gel, die uit de lengteverandering kort na het aanbrengen van een belasting berekend is, van die van de niet belaste gel slechts weinig zal verschillen, daar de door de belasting ingeleide verandering in de gel dan nog weinig omvang-

rijk is. Wat de solviscositeit betreft, is in § 10 gebleken, dat op haar van grooten invloed is, of de sol langen tijd heeft stilgestaan, of wel bij het door de capillair stroomen in beweging geweest is. In dit laatste geval werd de kleinste waarde gevonden. Zoowel bij de sol als bij de gel moet men aannemen, dat de viscositeit van de inwendige druk- en spanningsverhoudingen afhangt. In dit opzicht is een niet belaste gel met een sol te vergelijken, die eenigen tijd rustig gestaan heeft. De viscositeit van een sol, die in beweging is, mist bij de gel haar analogon, en evenzoo komt bij de sol geen toestand voor, die met een gel te vergelijken is, welke met een gewicht is belast. Alleen dan is het mogelijk de viscositeit van sol en gel naast elkaar te stellen, als men eenerzijds een onbelaste gel neemt, en aan den anderen kant een sol, die rustig gestaan heeft.

Het is onverschillig, welke belasting voor de berekening der viscositeit wordt gebruikt. In de eindtoestanden, die bij verschillende belastingen bereikt worden, moet ook een verschillende viscositeit gevonden worden. Zoolang de gel door de belasting echter nog niet veranderd is, moet volgens de formule (2)(blz. 45) de snelheid der lengtevermeerdering evenredig met de belasting zijn. Om dit te controleeren werden drie reepjes gel, die gedurende drie weken bij 20$^0$ bewaard waren, resp. met 2, 4 en 6 gram belast. Tusschen de viscositeitsconstanten uit deze waarnemingen berekend, bestaat een zeer goede overeenstemming, zoals uit de volgende tabel blijkt:

TABEL VII.

| Belasting. Eigen gewicht + | Lengte-vermeerdering in 5 minuten. | Viscositeit. |
|---|---|---|
| 2 gram | 0.00090 c.M. | $0.93 \times 10^{10} \frac{gr.}{c.M. sec.}$ |
| 4 „ | 0.00158 „ | $0.94 \times 10^{10}$ „ |
| 6 „ | 0.00219 „ | $0.97 \times 10^{10}$ „ |

## § 14.

### *Beteekenis van de thermische voorgeschiedenis voor de viscositeit van de gel.*

In deze § zullen de veranderingen, die in een gel bij verschillende temperaturen optreden, worden onderzocht, waarbij de toestand naar de viscositeit zal worden beoordeeld. De onderzochte reepjes gel werden alle van dezelfde 10 °/₀ oplossing van gelatine in glycerine vervaardigd. Deze werd op 70° verwarmd en 5 minuten bij die temperatuur gelaten, daarna werd zij in den vorm gegoten, waarin zij gelatineerde. De verdere behandeling was in ieder geval verschillend en wordt hieronder telkens afzonderlijk vermeld. Voor het reepje in het toestel bevestigd werd, werd het gewogen (het gewicht bedroeg ± 1.250 gram) en na afloop van het onderzoek werd dit herhaald, om te controleeren of de samenstelling dezelfde was gebleven. In het toestel werd het op de gewenschte temperatuur verwarmd, terwijl het ondersteund was, om een rekking door eigen gewicht te voorkomen. Zoodra men mocht aannemen, dat het reepje de temperatuur van den thermostaat had aangenomen, werd de ondersteuning opgeheven en de belasting aangebracht. Het verdere beloop van de bepaling is in § 12 reeds medegedeeld.

De temperaturen, waarbij de gel onderzocht werd, zijn 40°, 30°, 20° en 2°.

*A:* Proeven bij 40°.

Een reepje gel, dat terstond na het gelatineeren bij 40° onderzocht wordt, neemt ook zonder dat het belast is, snel in lengte toe, zoodat het eigen gewicht van het reepje reeds een voldoende belasting geeft. [1]) Na

[1]) Voor den invloed van het eigen gewicht is hier, naar analogie van wat voor rekking onder eigen gewicht is berekend, de helft van het gewicht van het reepje in rekening gebracht.

een uur is de lengte met 12 % toegenomen. In fig. 11 stelt lijn I deze lengtevermeerdering voor. De lengte nam in het begin in 2 minuten met 0.0477 c.M. toe, zoodat de viscositeit van de versch gegelatineerde, niet belaste gel, in absolute eenheden uitgedrukt, bedraagt:

$$\eta = 1.62 \times 10^{7} \frac{\text{gr.}}{\text{c.M. sec.}} \qquad \text{I}$$

Een ander reepje werd na het gelatineeren gedurende drie dagen bij 40° bewaard. Daarop heeft lijn II betrekking. Hier was de belasting een gewicht van 1 gram, waarbij bovendien de invloed van het eigen

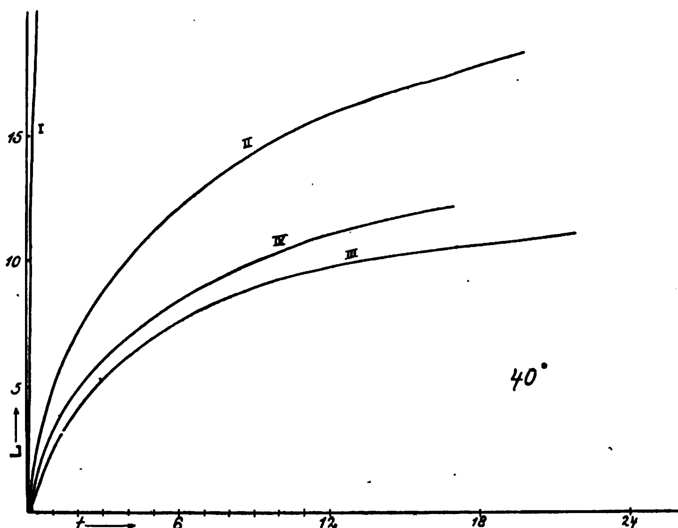



Fig. 11.

Lengtevermeerdering van een reepje 10 % gelatine glycerine gel bij 40°. Verklaring, zie fig. 10.

I. Terstond na gelatineering, onder invloed van het eigen gewicht.

II. Na de gelatineering 3 dagen bij 40° bewaard, belasting 1 gr.

III. Na gelatineering 7 dagen bij 30° bewaard, onmiddellijk na verwarming op 40°, belasting 1 gram.

IV. Na de gelatineering 7 dagen bij 30° bewaard, en vervolgens 5 dagen bij 40°, belasting 1 gram.

gewicht in rekening gebracht moet worden. Het verschil met I is zeer groot; de viscositeit is tijdens het bewaren bij 40° sterk toegenomen. De lengtevermeerdering bedraagt in het begin gedurende 2 minuten 0.00224 c.M., waaruit berekend wordt:

$$\eta = 3.44 \times 10^8 \frac{\text{gr.}}{\text{c.M. sec.}} \qquad \text{II}$$

Het is nu de vraag of reepje II den evenwichtstoestand heeft bereikt. Om dit na te gaan werd een reepje III genomen, dat gedurende 7 dagen bij 30° was bewaard. Dit werd op 40° verwarmd, en nam toen onder een belasting van 1 gr. + eigen gewicht langzamer in lengte toe dan reepje II (0.00101 c.M. in 2 minuten). Een reepje IV met dezelfde voorgeschiedenis als III werd op 40° verwarmd, en nog 5 dagen bij die temperatuur gehouden, voordat de viscositeit bepaald werd. De daarna verkregen kromme IV nadert tot kromme II; (verlenging 0.00179 c.M. in 2 minuten). Het blijkt, dat in een gel, die na gedurende 7 dagen bij 30° bewaard te zijn, op 40° gebracht wordt, een verandering optreedt, waardoor de viscositeit afneemt. Voor reepje III en voor reepje IV is berekend:

$$\eta = 7.65 \times 10^8 \frac{\text{gr.}}{\text{c.M. sec.}} \qquad \text{III}$$

$$\eta = 4.32 \times 10^8 \frac{\text{gr.}}{\text{c.M. sec.}} \qquad \text{IV}$$

Men mag uit deze reeks bepalingen besluiten, dat een 10 % gelatine glycerine gel bij 40° na ongeveer 3 dagen betrekkelijk dicht bij haar evenwicht gekomen is en dat de viscositeit dan ongeveer $4 \times 10^8$ bedraagt.

*B.* Proeven bij 30°.

Kromme I van figuur 12 is verkregen bij een gel, die terstond na het gelatineeren bij 30° werd onderzocht, terwijl zij met 2 gram belast was. De lengtevermeerdering gedurende den eersten tijd na de belasting

bedroeg 0.0185 c.M. in 5 minuten, waaruit voor de viscositeit berekend wordt $\eta = 4.26 \times 10^8$.

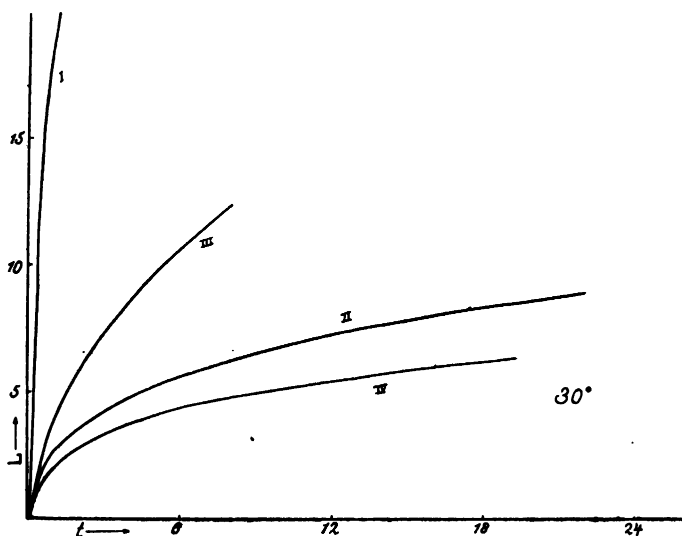



Fig. 12.

Lengtevermeerdering van een reepje 10 % gelatine glycerine-gel bij 30°. Belasting 2 gram. Verklaring zie fig. 10.

I. Terstond na gelatineering.

II. Na de gelatineering 4 dagen bij 30° bewaard.

III. Na de gelatineering 3 weken bij 20° bewaard, onmiddellijk na verwarming op 30°.

IV. Na de gelatineering 3 weken bij 20° bewaard, vervolgens 5 dagen op 30°.

Wordt de viscositeit bepaald bij een gel, die bij 30° gegelatineerd is en daarna eenige dagen bij deze temperatuur is bewaard, dan wordt voor haar weer een grootere waarde gevonden, die echter naar verhouding niet zooveel van de pas gegelatineerde gel verschilt, als bij 40° het geval was. Uit de waarnemingen, die voor het teekenen van kromme II gediend hebben, en die betrekking hebben op een reepje, dat 4 dagen oud

is, blijkt de lengte in 5 minuten met 0.00145 c.M. toe te nemen, zoodat $\eta = 5.43 \times 10^9$.

Ook hier moest worden nagegaan, of door dit reepje het evenwicht bereikt was. Daartoe werd dezelfde weg gevolgd, als bij het onderzoek van de gel bij 40°. Bij een reepje, dat 3 weken bij 20° was bewaard, werd terstond na verwarming op 30° de viscositeit bepaald. De belasting bedroeg 2 gram. Hierop heeft kromme III betrekking. De lengtevermeerdering bedroeg 0.00224 c.M. in 5 minuten ($\eta = 3{,}52 \times 10^9$). Een ander reepje gel, dat ook 3 weken bij 20° had gelegen, werd 5 dagen in een thermostaat van 30° gebracht en pas daarna onderzocht. Hierbij nam de lengte in 5 minuten 0.00123 c.M. toe. (Kromme IV) $\eta = 6.4 \times 10^9$. Bij de bij 20° bewaarde gel bleek de viscositeit na de verwarming op 30° dus niet te verminderen, maar nog toe te nemen, zoodat het niet mogelijk was langs dezen weg de grenzen, waartusschen het evenwicht ligt, aan te geven.

*C.* Proeven bij 20°.

Bij 20° is de viscositeit bepaald: I terstond na het gelatineeren, II na 24 uur, III na 1 week en IV na 3 weken. In al deze gevallen had de verlenging door eigen gewicht + 3 gram plaats. Zie fig. 13.

TABEL VIII.

Viscositeit van een 10% gelatine glycerine gel bij 20°.
Lengte 3 c.M. Belasting 3 gram.

| | Ouderdom van de gel. | Lengte-vermeerdering in 5 minuten. | Viscositeit. |
|---|---|---|---|
| I | Versch gegelatineerd | 0.00896 c.M. | $0.129 \times 10^{10}$ |
| II | 1 dag | 0.00212 „ | $0.545 \times 10^{10}$ |
| III | 1 week | 0.00072 „ | $1.59 \times 10^{10}$ |
| IV | 3 weken | 0.00078 „ | $1.48 \times 10^{10}$ |

De viscositeit neemt gedurende de eerste 24 uren na het gelatineeren het sterkst toe en nadert tot een constante waarde, die na den tienden dag bereikt is.

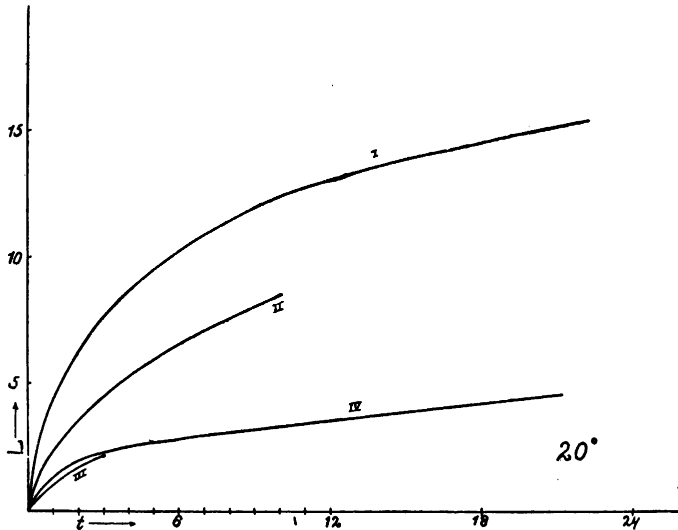



Fig. 13.

Lengtevermeerdering van een reepje 10 % gelatine glycerine-gel bij 20°. Belasting 2 gram. Verklaring zie fig. 10.

I. Versch gegelatineerd.
II. Na de gelatineering 1 dag bij 20° bewaard.
III. Na de gelatineering 1 week bij 20° bewaard.
IV. Na de gelatineering 3 weken bij 20° bewaard.

Dat deze constante toestand niet een evenwicht is, bleek uit het onderzoek van de beide reepjes, die als III en IV bij het overzicht der proeven bij 30° (fig. 12) reeds zijn besproken. Toen een reepje gel na 3 weken bij 20° te zijn bewaard op 30° werd verwarmd, kwam het in een toestand, waarin de viscositeit kleiner was dan in het evenwicht, want zij nam in de volgende dagen toe. Daaruit kan in de eerste plaats afgeleid worden, dat ook bij 20° het evenwicht nog niet bereikt

was, en bovendien, dat de nadering tot het evenwicht naar verhouding bij 30° verder gaat dan bij 20°.

*D.* Proeven bij 2°.

Over de viscositeit van een gel bij 2° staan mij geen gegevens ten dienste. Wel heb ik nagegaan, of aangetoond kan worden, dat bij die temperatuur veranderingen optreden. Daartoe werden eenige reepjes onderzocht, die resp. 1, 2 en 3 weken in de ijskast (bij 2°) waren bewaard. Daarbij werd de lengteverandering door eigen gewicht + 3 gram onderzocht na op 20° verwarmd te zijn. Wanneer de gel bij het verblijf in

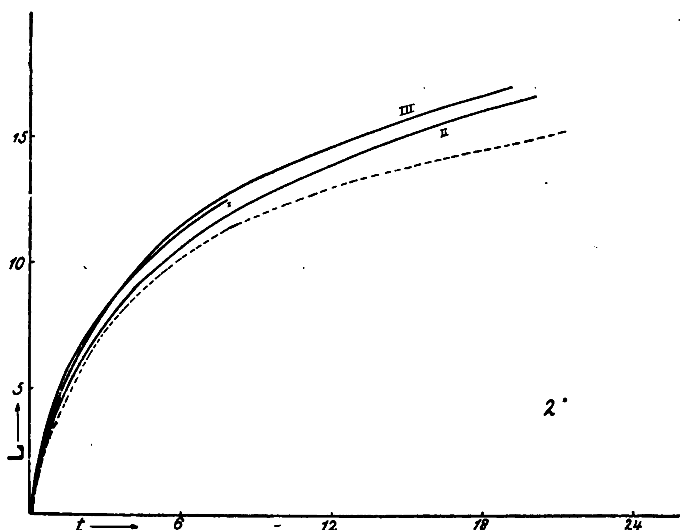



Fig. 14.

Lengtevermeerdering van een reepje 10 % gelatine glycerinegel bij 20°. Verklaring zie fig. 10.

I. Na de gelatineering 1 week bij 2°.
II. Na de gelatineering 2 weken bij 2°.
III. Na de gelatineering 3 weken bij 2°.

De stippellijn stelt de curve I van figuur 13 voor, zonder voorafgaande afkoeling op 2°, terstond na de gelatineering opgenomen.

de ijskast een verandering had ondergaan, zou dit ook in de bij 20° verkregen krommen tot uiting gekomen zijn. In fig. 14 zijn de betreffende krommen gegeven, terwijl bovendien ter vergelijking de stippellijn de veranderingen voorstelt bij een gel, die terstond na het gelatineeren op 20° onderzocht werd. Daar zij onderling slechts weinig verschillen toonen, moet men tot de conclusie komen, dat in een gel bij 2° practisch geen veranderingen optreden.

De conclusies, die uit het onderzoek van de gelatine-glycerine sol waren getrokken, worden door die, welke met de gel verkregen zijn, bevestigd en ook gedeeltelijk aangevuld.

Wanneer de op 70° verwarmde sol bij afkoeling gelatineert en de gel daarna eenige dagen of weken bij dezelfde temperatuur wordt gehouden, heeft daarin een verandering plaats, waardoor de viscositeit toeneemt. Op den duur wordt een constante toestand bereikt; het is gebleken, dat deze bij 40° aan het evenwicht beantwoordt; bij lagere temperaturen verloopt de verandering langzamer en kan ophouden voordat het evenwicht zich heeft ingesteld. De vertraging neemt toe, naarmate de temperatuur lager is; dit gaat zoover, dat bij 2° in de gel geen verandering kan geconstateerd worden, ook al moet men aannemen, dat haar toestand nog aanzienlijk van het evenwicht afwijkt.

Aan de waarden, die uit de verschillende waarnemingen voor de viscositeit berekend zijn, kan slechts een beperkte beteekenis worden toegekend. Alleen die boven 40° hebben op een evenwicht betrekking. Alle andere gelden voor een van de vele toestanden, waarin een gel zich bij een temperatuur kan bevinden.

## SAMENVATTING.

Het doel van de in dit hoofdstuk beschreven proeven was na te gaan op welke wijze de eigenschappen van een gel met de thermische voorgeschiedenis in verband staan.

1. Er werd een methode beschreven, die in staat stelt de gelviscositeit te berekenen. Zij berust op de waarneming van de vormveranderingen, die een gel ondergaat, wanneer een gewicht aan haar opgehangen wordt, waarbij veranderingen, die op elastische oorzaken berusten, uitgesloten moeten worden. Bij de bespreking van deze methoden is aangetoond, dat de viscositeit door een belasting een verandering ondergaat.

2. De viscositeit van een versch gegelatineerde gel, die bij constante temperatuur bewaard wordt, neemt toe, totdat een constante eindwaarde bereikt is. Hoe lager die temperatuur gekozen wordt, des te langzamer heeft de verandering plaats; de feitelijk verkregen eindtoestand zal feitelijk niet aan een evenwichtstoestand beantwoorden.

## HOOFDSTUK III[1]). — TYNDALLVERSCHIJNSEL.

### § 15. *Methode.*

Zendt men een lichtstraal door een gelatineoplossing, dan teekent de weg, dien hij aflegt, voor een waarnemer, die hem van ter zijde beziet, zich als een lichtende streep tegenover de donkere omgeving af. Worden nl. deeltjes, die klein zijn ten opzichte van de golflengte van het licht, door een lichtstraal getroffen, dan gedragen zij zich als lichtgevende punten. De intensiteit van het verstrooide licht hangt onder overigens gelijke omstandigheden af van het aantal en de grootte der deeltjes en van de golflengte van het opvallende licht. Zijn de deeltjes zeer klein, dan overwegen de blauwe stralen. In een gelatineoplossing is de kleur van het verstrooide licht bijna wit; dit wijst er op, dat de verstrooiende deeltjes niet zoo heel klein zijn. Zooals altijd het geval is, is het licht, dat loodrecht op de richting van het invallende licht uittreedt, in hooge mate gepolariseerd.

Om de lichtsterkte van het Tyndall-verschijnsel onder verschillende omstandigheden te kunnen vergelijken, werd een methode gebruikt, waarvan het principe overeenstemt met dat van een, die door Hartmann[2]) is aangegeven. In ieder geval, waar een bepaling van de lichtsterkte moest plaats hebben, werd de Tyndall-kegel gefotografeerd. Voor alle

---

[1]) De inhoud van dit hoofdstuk is in hoofdzaak reeds meegedeeld in Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam **22**, 240. (1913).

[2]) Hartmann, Zs. f. Instr.k. **19**, 97, (1899).

opnemingen werd dezelfde soort platen gebruikt; de verlichtingsduur werd steeds even lang gekozen en de ontwikkeling en de verdere behandeling op dezelfde wijze ingericht. Onder dergelijke omstandigheden zal de zwartheid van het negatief alleen van de lichtsterkte van den Tyndall-kegel afhangen en een beoordeeling van de zwartheid der beelden kan die van de lichtsterkte vervangen.

Om de verhouding der lichtsterkte in getallen te kunnen uitdrukken, werd de zwartheid der negatieven met een schaal vergeleken. Deze was gemaakt door verschillende deelen van een plaat gedurende even langen tijd, als de opneming van het Tyndall-effect duurde, op verschillende afstanden aan dezelfde lichtbron bloot te stellen. De verhouding der lichtsterkte, waarmee de verschillende velden waren verlicht, kon uit den afstand van de plaat tot de lichtbron worden berekend. De ontwikkeling had op dezelfde wijze plaats als die van de Tyndall-beelden. Op deze wijze werd een plaat verkregen met een aantal velden van verschillende zwartheid, waarvoor de verhouding der bijbehoorende lichtsterkten bekend was. De eenheid van lichtsterkte is geheel willekeurig gekozen. Een vergelijking van een Tyndall-beeld met deze schaal stelt in staat voor de intensiteit van het verstrooide licht een getalwaarde aan te geven. Wanneer de lichtkegel niet over de geheele uitgestrektheid even intensief was, werd voor de vergelijking dat gedeelte gebruikt, waar de lichtbundel juist in de oplossing binnendrong, dat is dus het gedeelte met de grootste intensiteit.

Om fouten in de behandeling, waardoor de zwartheid van het negatief niet meer als maatstaf zou mogen beschouwd worden, terstond te kunnen ontdekken, werd op iedere plaat naast het beeld van den Tyndall-kegel opgenomen het beeld van een lichtveld, dat onder een hoek van 45° direct door de licht-

bron werd beschenen, en dat dus bij alle opnemingen volkomen gelijk was. Vertoonde dit controleveld in eenig geval niet dezelfde zwartheid als op de andere platen van dezelfde serie, dan was dat een aanwijzing, dat een fout was gemaakt en dat uit deze opneming geen conclusie getrokken kon worden.

Als lichtbron is een kleine Nernst-lamp zeer bruikbaar gebleken. Met behulp van eenige lenzen werd een scherp begrensde lichtbundel verkregen, die gericht werd op een gesloten glazen cuvette met vlakke wanden. Deze was met de te onderzoeken oplossing gevuld. Zij was geplaatst op een thermostaat en werd door een asbest omhulling omgeven om den temperatuurinvloed van de omgeving zooveel mogelijk uit te sluiten. Alleen tijdens het fotografeeren moest deze kap verwijderd worden, zoodat een kortdurende afkoeling niet te vermijden was. Deze was echter steeds zoo gering, dat zij op het resultaat geen invloed uitoefenen kon.

Voor de foto's werden gebruikt de zeer lichtgevoelige platen „Lumière étiquette violette". Verlichtingsduur van $^1/_2-2$ minuten. Ontwikkeling met ijzeroxalaat volgens Eder gedurende 2 minuten. Fixeeren in hyposulfietoplossing. IJzeroxalaatontwikkeling verdient de voorkeur, daar hiermee zuiver zwarte tinten worden verkregen, terwijl organische ontwikkelaars dikwijls op de kleur van het beeld invloed uitoefenen.[1]).

§ 16.

*Verandering in de intensiteit van het Tyndall-verschijnsel met de temperatuur.*

Wanneer men het Tyndall-verschijnsel in een gelatineoplossing bestudeert, kan men de beide volgende feiten vaststellen:

---

[1]) Eder, Handbuch d. Photographie III 1, 213.

1e. Wanneer een op 70$^0$ verwarmde oplossing tot kamertemperatuur afkoelt, neemt de intensiteit van het verstrooide licht voortdurend toe.

2e. In een oplossing, die op constante temperatuur gehouden wordt, blijft de intensiteit niet dezelfde, maar vertoont vrij aanzienlijke veranderingen.

Beide feiten zijn in een oplossing van gelatine in water gemakkelijk waarneembaar, mits zij niet te geconcentreerd is. Het Tyndall-licht is altijd het sterkst op de plaats, waar de lichtbundel in de oplossing binnendringt, en het neemt af naar mate hij meer in de oplossing doordringt. Terwijl deze vermindering in zeer verdunde oplossingen bijna niet merkbaar is, zoodat over een afstand van meerdere centimeters de intensiteit door hetzelfde getal kan worden voorgesteld, ontstaan in sterker geconcentreerde oplossingen reeds over een afstand van enkele m.M. zeer groote verschillen: de beoordeeling van de lichtsterkte wordt daardoor zeer bemoeilijkt, zoodat ik in het algemeen van het onderzoek in die gevallen heb afgezien.

Voor het nader onderzoek zijn weer eenige oplossingen van gelatine in glycerine gebruikt, om een vergelijking met de resultaten van de viscositeitsbepalingen mogelijk te maken. Zij gedragen zich op dezelfde wijze als oplossingen in water. Dit blijkt uit de volgende overzichten:

TABEL IX.

Verandering van de lichtsterkte van het Tyndall-verschijnsel in een 1 % oplossing van gelatine in glycerine bij afkoeling van 70$^0$—20$^0$.

| Waarneming bij: | 70$^0$ | 50$^0$ | 40$^0$ | 30$^0$ | 20$^0$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Consistentie: | vl. | — | — | — | — |
| Lichtintensiteit: | 1 | 1.4 | 2 | 2.8 | 4 |

TABEL X.

Vermeerdering van de intensiteit van het Tyndall-verschijnsel in een 1 % oplossing van gelatine in glycerine bij 18° na voorafgaande verwarming.

| Waarneming na: | 0 d. | 1 d. | 2 d. | 4 d. | 6 d. | 7 d. | 9 d. | 12 d. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Consistentie: | vl. | — | — | — | — | — | — | -- |
| Lichtintensiteit: | 1 | 2 | 2 | 2.5 | 4 | 4 | 5.6 | 5.6 |

Voor tabel X werd een 1 % oplossing gebruikt, die gedurende 5 minuten op 70° verwarmd en daarna op kamertemperatuur (± 18°) afgekoeld werd. Uit de verkregen negatieven blijkt, dat de lichtsterkte gedurende de eerste dagen vrij snel, later langzamer toeneemt, en dat na 12 dagen nog geen constante lichtsterkte bereikt is. (Zie plaat A).

Een andere reeks waarnemingen werd verricht met dezelfde oplossing nadat ze, na 12 dagen bij 18° te hebben gestaan, op 25° was verwarmd. Hier neemt de lichtsterkte langzaam af.

TABEL XI.

Vermindering van de intensiteit van het Tyndall-verschijnsel in een 1 % gelatine-glycerine oplossing, die na 12 dagen bij 18° is verwarmd op 25°.

| Waarneming na: | 1 dag | 2 dagen | 3 dagen. |
|---|---|---|---|
| Consistentie: | vl. | vl. | vl. |
| Lichtintensiteit: | 5.6 | 4 | 4 |

*Het blijkt dus van de voorgeschiedenis af te hangen of bij een verblijf op constante temperatuur de lichtsterkte toe- dan wel afneemt.*

Gedurende de hier besproken waarneming was de gelatineoplossing een sol. Een reeks foto's, die daarop veel gelijkt, kan ook verkregen worden wanneer men een gel onderzoekt. Een 2 % oplossing werd gedurende 5 minuten op 70° verwarmd, en vervolgens op ± 20°

afgekoeld, Na eenige uren was zij gegelatineerd; toen werd de eerste foto gemaakt en de volgende resp. na ½—3 dagen. Een overzicht van deze bepaling geeft tabel XII, terwijl op plaat B enkele der verkregen beelden zijn gereproduceerd. De snelheid, waarmee de lichtsterkte toeneemt, is weer in het begin het grootst en wordt spoedig kleiner, wat op de nadering tot een eindtoestand wijst. Vergelijkt men plaat A met plaat B de eerste van een sol, de tweede van een gel afkomstig, dan valt de groote overeenstemming in het oog. Aan zoo'n reeks is niet te onderscheiden, van welke van beide zij afkomstig is.

TABEL XII.

Vermeerdering van de indensiteit van het Tyndall-verschijnsel in een 2 % oplossing van gelatine in glycerine, na verwarming op 70°, afgekoeld op 20°.

| Waarneming na: | 0 d. | ½ d. | 1 d. | 1½ d. | 2 d. | 3 d. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Consistentie: | vast | — | — | — | — | — |
| Lichtintensiteit: | 1.4 | 4 | 5.6 | 5.6 | 5.6 | (4) |

*De gelatineering heeft op de Tyndall-intensiteit geen invloed.* Een 5 % oplossing werd op 70° verwarmd en terwijl zij afkoelde werd een reeks foto's gemaakt (tabel XIII). Tusschen 40° en 30° ging zij van sol in gel over, maar de kromme (fig. 15), die het verband tusschen temperatuur en intensiteit daarbij weergeeft, onderscheidt zich niet van de afkoelingskromme, die bij de 1 % oplossing was verkregen (tabel IX).

TABEL XIII.

Verandering van de intensiteit van het Tyndall-verschijnsel in een 5 % oplossing van gelatine in glycerine bij afkoeling van 70°—20°.

| Waarneming op: | 70° | 50° | 40° | 30° | 20° |
|---|---|---|---|---|---|
| Consistentie: | vl. | vl. | vl. | vast | vast |
| Lichtintensiteit: | 1 | 1.4 | 1.8 | 2.4 | 3.4 |

Hetzelfde is ook het geval, als de gelatineering plaats heeft, terwijl de oplossing op constante temperatuur

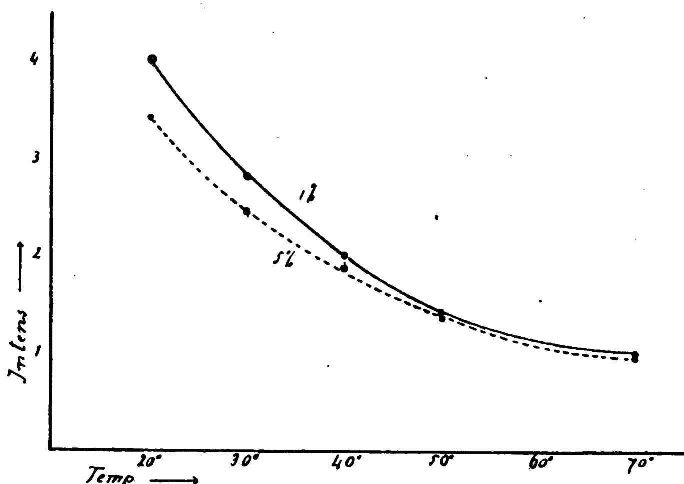



Fig. 15.

Verandering van de intensiteit van het Tyndall-verschijnsel in een 5 % en een 1 % oplossing van gelatine in glycerine bij langzame afkoeling.

gehouden wordt. Tabel XIV heeft betrekking op een 2 % oplossing, die na gedurende 5 minuten op 70° verwarmd te zijn, snel in koud water op 16° werd afgekoeld. Ook hier wordt de gelijkmatigheid nergens verbroken.

TABEL XIV.

Verandering van de lichtsterkte van het Tyndall-verschijnsel in een 2 % oplossing van gelatine in glycerine na verwarming op 70° afgekoeld op 16°.

| Waarneming na: | 0 uur | 1 uur | 2 uur | 3 uur | 12 uur |
|---|---|---|---|---|---|
| Consistentie: | vl. | taai | bijna vast | vast | vast |
| Lichtsterkte: | 0.25 | 1 | 1.4 | 1.4 | 2.8 |

Uit het voorafgaande mag de conclusie getrokken worden, dat de verandering in een gelatineoplossing, waarop de wijziging van de intensiteit van het Tyndall-verschijnsel berust, op dezelfde wijze tot stand komt, als de oplossing een sol en wanneer zij een gel is. Of de intensiteit bij constante temperatuur dezelfde waarde blijft behouden, hangt er van af, of de oplossing zich in evenwicht bevindt; is dit niet het geval, dan ondergaat zij een verandering, die al naar gelang van den (door de voorgeschiedenis bepaalden) aanvangstoestand een vermeerdering of een vermindering zal zijn.

§ 17.

*Vergelijking van het verband tusschen de intensiteit van het Tyndall-verschijnsel en de temperatuur in oplossingen van verschillende concentratie.*

Zooals in § 16 reeds is medegedeeld, is het niet goed mogelijk met behulp van de door mij gebruikte methode de intensiteit van het Tyndall-verschijnsel te bepalen in geconcentreerde oplossingen. Ik heb daarom voor het onderzoek gekozen een 5 %, 1 % en ¼ % oplossing van gelatine in glycerine.

Elk van deze oplossingen werd onderzocht bij een aantal temperaturen tusschen 70° en 20°. Zij bleven telkens gedurende een of meer dagen op dezelfde temperatuur om een indruk te krijgen van den omvang der veranderingen, die daarbij optraden en van den tijd, die verliep voor een constante toestand bereikt werd. Iedere reeks begon altijd bij 70°; daarbij werd de eerste foto gemaakt. Dan werd de oplossing langzaam tot een lagere temperatuur afgekoeld en weer een opneming gedaan. Deze werd de volgende dagen herhaald en daarna de afkoeling voortgezet. Wanneer op deze wijze de kamertemperatuur bereikt was, werd dezelfde reeks tempe-

raturen in omgekeerde richting doorloopen. Ook nu werden weer lange perioden van constante temperatuur ingeschakeld, tot ten slotte 70° bereikt werd, waarbij het Tyndall-verschijnsel weer even sterk was als bij het begin van de reeks. Bij het kiezen van de verschillende onderzoekingstemperaturen heb ik in de eerste plaats getracht een overzicht te verkrijgen van de veranderingen, die de intensiteit in de omgeving van de gelatineeringstemperatuur ondergaat.

TABEL XV.

Verandering der intensiteit van het Tyndall-verschijnsel in oplossingen van verschillende concentratie.

5 % oplossing.

| Nr. | Temperat. | Tijd | Intensiteit | Consistentie |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 70° | | < 1 | vl. |
| 2 | 50° | Vrijdag | 1 | „ |
| 3 | „ | Zaterdag | 1 à 2 | „ |
| 4 | 38° | Zaterdag | 1 à 2 | „ |
| 5 | „ | Zondag | 2 à 3 | vast |
| 6 | „ | Maandag | 3 | „ |
| 7 | 16° | Maandag | 4 | „ |
| 8 | „ | Dinsdag | 4 à 5 | „ |
| 9 | „ | Woensdag | 4 à 5 | „ |
| 10 | „ | Donderdag | 5 | „ |
| 11 | 37° | Donderdag | 5 | „ |
| 12 | „ | Vrijdag | 4 | „ |
| 13 | „ | Zaterdag | 4 | „ |
| 14 | 41° | Zaterdag | 3 | „ |
| 15 | „ | Zondag | 2 à 3 | vl. |
| 16 | „ | Maandag | 2 à 3 | „ |
| 17 | 70° | | < 1 | „ |

1 % oplossing.

| Nr. | Temperat. | Tijd | Intensiteit | Consistentie |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 70° | | < 1 | vl. |
| 2 | 40° | Dinsdag | 1 à 2 | " |
| 3 | " | Woensdag | 1 à 2 | " |
| 4 | " | Donderdag | 2 | " |
| 5 | 30° | Donderdag | 3 | " |
| 6 | " | Vrijdag | 3 | " |
| 7 | " | Zaterdag | 3 | " |
| 8 | 20° | Zaterdag | 3 à 4 | " |
| 9 | " | Zondag | 4 | " |
| 10 | " | Maandag | 4 | vast |
| 11 | 30° | Maandag | 4 | vl. |
| 12 | " | Dinsdag | 3 | " |
| 13 | " | Woensdag | 3 | " |
| 14 | 40° | Woensdag | 2 | " |
| 15 | " | Donderdag | 1 | " |
| 16 | 70° | | < 1 | " |

1/4 % oplossing.

| Nr. | Temperat. | Tijd | Intensiteit | Consistentie |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 70° | | 1 | vl. |
| 2 | 40° | Vrijdag | 1 | " |
| 3 | " | Zaterdag | | " |
| 4 | 30° | Zaterdag | 1.4 | " |
| 5 | " | Zondag | 1.4 | " |
| 6 | " | Maandag | 1.4 | " |
| 7 | 20° | Maandag | 1.8 | " |
| 8 | " | Dinsdag | 2 | " |
| 9 | " | Woensdag | 2 | " |
| 10 | 30° | Woensdag | | " |
| 11 | " | Vrijdag | 1.8 | " |
| 12 | 40° | Vrijdag | 1.8 | " |
| 13 | " | Zaterdag | 1.4 | " |
| 14 | 70° | | 1 | " |

Met behulp van de in de tabel gegeven uitkomsten is het mogelijk in een coördinatenstelsel met de temperatuur op de abscis en de intensiteit van den Tyndall-kegel op de ordinaat het verloop van de evenwichtslijnen aan te geven.

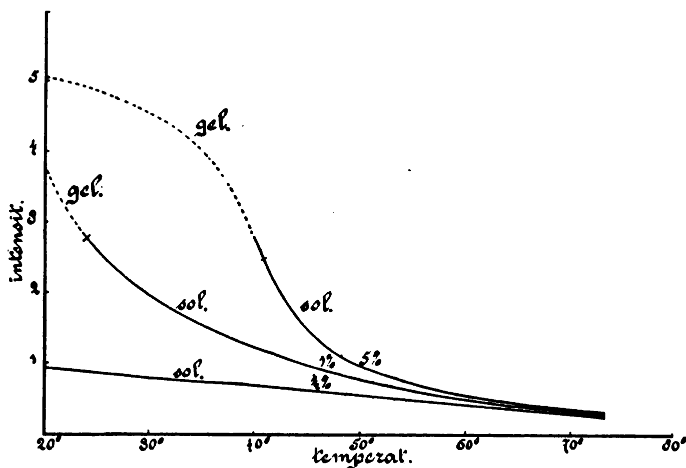


Fig. 16.
Invloed van de temperatuur op de intensiteit van het Tyndall-verschijnsel in een 5 %, 1 % en 1/4 % oplossing van gelatine in glycerine, als zich steeds het evenwicht kan instellen.

Deze figuur stelt niet in staat een vergelijking te maken tusschen de intensiteit van den Tyndall-kegel bij constante temperatuur en verschillende concentraties en wel om twee redenen: ten eerste was de duur van de verlichting niet bij de drie reeksen dezelfde, maar steeds zoo kort mogelijk gekozen; ten tweede is een vergelijking moeilijk, daar in de 5 % oplossing de lichtbundel, die door de gelatineoplossing gaat, en dus ook de Tyndall-kegel, veel sneller afneemt dan bij de 1/4 % oplossing. In figuur 16 werd daarom voor iedere oplossing de intensiteit bij 70° als eenheid gekozen; men kan uit haar zien, dat de wijze,

waarop de Tyndall-intensiteit met de temperatuur verandert, in oplossingen van verschillende concentratie niet dezelfde is.

In een $^1/_4$ % oplossing is het Tyndall-verschijnsel bij 20° maar weinig sterker dan bij 70°; bij de 1 % oplossing is het verschil grooter en nog grooter is het in de 5 %. Bij de hoogste der onderzochte temperaturen hebben alle drie de lijnen ongeveer dezelfde richting, bij lagere loopen ze uiteen. De richtingsverandering begint bij de oplossing, die het meest geconcentreerd is (5 %), het eerst, en wel omstreeks 50°. Bij de 1 % oplossing wordt een dergelijke kromming pas omstreeks 30° aangetroffen, terwijl zij bij de $^1/_4$ % oplossing ontbreekt. Zoo komt het, dat bij de 5 % oplossing tusschen de intensiteit bij 70° en bij 40° een duidelijk verschil bestaat, en dat dit bij de andere concentraties niet het geval is.

In hoofdstuk II is gebleken, dat de gelatineeringstemperatuur bij een 5 % oplossing omstreeks 40°, bij de 1 % oplossing omstreeks 20° ligt en dat de 1 % oplossing ook bij 0° niet in den vasten toestand overgaat. Wanneer men dit op de intensiteit-temperatuurlijnen aanteekent, blijkt, dat de sterkere kromming alleen voorkomt bij oplossingen, die het vermogen bezitten te gelatineeren. De temperatuur, waarop die kromming begint, valt echter met de gelatineeringstemperatuur niet samen; zij ligt zoowel bij de 1 % als bij de 5 % oplossing ongeveer 10° hooger. In fig. 16 is op elk der lijnen aangegeven waar de sol in een gel overgaat. Deze punten zijn door geen enkele afwijking in het beloop gekenmerkt.

Een gedeelte van de intensiteit-temperatuur kromme van de 5 % oplossing is niet vol getrokken, maar gestippeld geteekend. De bedoeling daarvan is aan te geven, dat dit gedeelte niet als evenwichtslijn mag worden beschouwd. In geen enkel geval is nl. waar-

genomen, dat het Tyndall-verschijnsel in de 5 % oplossing zwakker werd, wanneer zij eenigen tijd bij een temperatuur werd gehouden, die lager was dan 40°. Hoe de evenwichtslijn hier verloopt, is geheel onbekend.

§ 18.

*Oorzaak van de veranderingen in de intensiteit van het Tyndall-verschijnsel.*

De mathematische behandeling van het Tyndall-verschijnsel door Lord Rayleigh[1]) heeft tot de volgende betrekking gevoerd:

$$I = \varphi\left(\frac{v^2\, n}{\lambda^4\, r^2}\right)$$

I = intensiteit van het verstrooide licht.
v = volume der verstrooiende deeltjes.
r = afstand der deeltjes.
$\lambda$ = golflengte van het licht.
n = aantal deeltjes.

De intensiteit van het verstrooide licht is dus aan het kwadraat van het volume der deeltjes direct en aan de 4de macht van de golflengte omgekeerd evenredig. Wanneer men voor de meting van de intensiteit van het Tyndall-verschijnsel een fotografische methode gebruikt, komen vrijwel uitsluitend stralen van korte golflengte in aanmerking, daar de gevoeligheid van de fotografische plaat voor blauw en violet licht die voor andere stralen aanzienlijk overtreft. D.w.z. $\lambda$ is practisch constant.

In § 16 is gebleken, dat de intensiteit van het verstrooide licht in enkele dagen zoo zeer kan toenemen,

[1]) Rayleigh, Phil. Mag. (4) **41**, 107, 274, 447, (1871).

dat het de aanvankelijke waarde wel 8 × maal overtreft. Dat dit alleen zou berusten op een verschillenden onderlingen afstand der deeltjes als functie van de temperatuur, is ondenkbaar; een verandering, die daarop terug te voeren is, kan onmogelijk dergelijke afmetingen aannemen. Er blijft dus over, een wijziging in het volume der licht verstrooiende deeltjes voor het verschijnsel aansprakelijk te stellen. Bij gelijkblijvende concentratie wordt het volume van elk deeltje *n* × zoo groot, als het aantal der deeltjes *n* × zoo klein wordt. Al moet ook een wijziging van den toestand der deeltjes daarmee samengaan, dan neemt dit niet weg, dat daardoor onder overigens gelijke omstandigheden de intensiteit met de grootte der deeltjes toeneemt.

Men komt op deze wijze er toe aan te nemen, dat de afzonderlijke gelatinedeeltjes onder geschikte omstandigheden met elkaar versmelten kunnen. Dat heeft waarschijnlijk Bachmann [1]) in enkele gevallen onder het cardioid-ultramikroskoop kunnen waarnemen. Hij zag bij kamertemperatuur zoowel in sols als in gels in het oorspronkelijk homogene gezichtsveld in concentraties, die van 1 % tot 10 % wisselden, allengs een aantal vaag begrensde lichtere vlekken optreden. Bevatte de oplossing meer dan 10 %, dan was daarvan niets te vinden en ook bij geringe concentratie treden geen ongelijkmatigheden van het gezichtsveld op. De verandering van de intensiteit van het Tyndall-verschijnsel treft men echter bij alle onderzochte concentraties aan, van 1/4 % tot 20 %. De verschillende resultaten, die de beide methodes van onderzoek leveren, zijn echter wel te verklaren. In het ultramikroskoop onderzoekt men altijd een laag van een zekere dikte, en als er veel groote complexen van gelatinedeeltjes aanwezig zijn, kunnen zij zoo op en door elkaar liggen,

[1]) Bachmann, Inaug. Dissert., Göttingen, (1911). Zs. f. anorg. Chem. **73**, 125, (1911).

dat het contrast met de niet of minder lichtende omgeving ontbreekt en ze daarom niet waargenomen kunnen worden. In minder geconcentreerde oplossingen treedt het samensmelten minder sterk op, zoodat de daarbij gevormde complexen beneden de grens van het ultramikroskropisch waarneembare blijven.

De verandering van de grootte der gelatinedeeltjes is een omkeerbaar proces; wanneer na afkoeling de intensiteit van het verstrooide licht is toegenomen, heeft verwarming tengevolge, dat zij weer langzamerhand afneemt, tot zij bij 70⁰ dezelfde waarde verkrijgt, als waarvan men is uitgegaan. Wanneer bij constante temperatuur naar gelang van de voorgeschiedenis nu eens een vermeerdering, dan weer een vermindering der intensiteit optreedt, wijst dit er op, dat aanvankelijk de deeltjes kleiner, resp. grooter afmeting hebben, dan het geval zou zijn, wanneer de oplossing zich bij die temperatuur in evenwicht bevond.

Het aantal waarnemingen, dat voor het samenstellen van fig. 16 gediend heeft, is te klein om het beloop der isothermen nauwkeurig aan te kunnen geven. Alle lijnen zijn met een gelijkmatige kromming geteekend, daar er geen reden is het voorkomen van een of meer knikken te veronderstellen. Dit kan met des te meer waarschijnlijkheid geschieden, daar ook bij de door Frank toegepaste methode der thermische analyse (§ 19) van een overgangspunt niets gebleken is. Ook het feit, dat men doorgaans de voorgeschiedenis zoo kan inrichten, dat men bij constante temperatuur naar verlangen een reeks toe- en een reeks afnemende waarden kan verkrijgen, zou met een dergelijke onderstelling niet te vereenigen zijn.

Het verdient daarom de voorkeur aan te nemen, dat men te maken heeft met een evenwicht tusschen deeltjes van verschillende grootte, dat met de temperatuur veranderlijk is. Men kan zich dan denken, dat

bij 70° de oplossing uitsluitend of overwegend uit kleine deeltjes bestaat, terwijl bij kamertemperatuur en nog lager een groot aantal grootere complexen voorhanden zijn. Bij de tusschenliggende temperaturen komen de deeltjes in verschillende verhoudingen naast elkaar voor, met het dalen der temperatuur wordt het evenwicht ten gunste van de grootere deeltjes verplaatst. Men vereenvoudigt zich echter de voorstelling aanmerkelijk, wanneer men aanneemt, dat slechts deeltjes van twee verschillende afmetingen voorkomen en dat deze in elkaar overgaan tot een verhouding bestaat, die van de temperatuur afhangt. De gelatineoplossing kan dan als pseudoternair stelsel worden beschouwd met water, groote en kleine deeltjes als componenten. Deze vereenvoudigde voorstelling zal in het vervolg steeds als basis van onze overwegingen dienen.

In § 16 is gebleken, dat er meerdere dagen over moeten verloopen, voor de intensiteit van het Tyndallverschijnsel in een te voren verwarmde oplossing bij 20° haar maximale waarde heeft bereikt, en dat, als de oplossing vervolgens verwarmd wordt op 70°, de intensiteit in zeer korten tijd afneemt en een constante waarde verkrijgt. Dit wijst er op, dat de snelheid van den overgang van groote en kleine deeltes in elkaar een functie van de temperatuur is. Ook in verband met de ervaring, opgedaan bij temperaturen, die tusschen die grenzen liggen, kan men het als een algemeenen regel beschouwen, dat bij hooge temperatuur de reactie snel en volledig verloopt en dat zij des te langzamer plaats heeft, naarmate de temperatuur lager is [1]).

Hing de verhouding van het aantal deeltjes van verschillende grootte alleen van de temperatuur af,

---

[1]) Bij eenige proeven over de veranderingen bij 0° bleek de intensiteit dan ook slechts langzaam toe te nemen, maar zij verschilt slechts weinig van die bij 20°.

dan zou in oplossingen van verschillende concentratie hetzelfde verband tusschen lichtsterkte en temperatuur moeten bestaan. De figuur 16 wijst echter uit, dat een dergelijke eenvoudige betrekking zeker niet bestaat. De intensiteit neemt in meer geconcentreerde oplossingen veel sneller en sterker toe, dan in verdunde, zoodat men kan zeggen, dat het niet alleen de temperatuur, maar bovendien ook de concentratie is, die bepaalt in welke verhouding de verschillende deeltjes naast elkaar in evenwicht kunnen zijn. Een directe vergelijking van de lichtsterkte in verschillende concentraties is met de gevolgde methode niet op betrouwbare wijze uit te voeren, daarvoor zijn de plaatselijke intensiteitsverschillen in de verschillende gevallen te zeer uiteenloopend. Het is echter duidelijk, dat een oplossing relatief des te meer groote deeltjes bevat, naarmate zij meer geconcentreerd is. Bij de hoogste der onderzochte temperaturen is dat verschil niet zeer groot, maar het wordt in een voor iedere concentratie karakteristiek temperatuursgebied sterker. Voor de 5 % oplossing ligt dat omstreeks 50° en voor de 1 % oplossing ongeveer bij 30°, terwijl in de ¼ % oplossing dit gebied moet liggen bij een lagere temperatuur dan onderzocht werd. Het schijnt dat de verhouding tusschen groote en kleine deeltjes verband houdt met het absolute aantal groote deeltjes, dat in de oplossing aanwezig is.

Dat de toestand der gelatine in oplossingen van verschillende concentratie niet dezelfde is, is ook in de proeven van Wilke en Handovsky [1]) gebleken. Zij gingen na, uit wat voor stralen het door een gelatineoplossing verstrooide licht is samengesteld en konden vaststellen, dat in het licht, dat door een 20 % oplossing verstrooid wordt, relatief minder blauwe en

---

[1]) Wilke en Handovsky Drude's Ann. **42**, 1145, (1913).

meer roode stralen aanwezig zijn, dan in dat van een 10 % oplossing. Aangezien de stralen van korte golflengte in het verstrooide licht des te meer overwegen, hoe kleiner afmetingen de verstrooiende deeltjes hebben, wijzen deze resultaten er ook op, dat de gemiddelde grootte der gelatinepartikeltjes in een 20 % oplossing, die in een 10 % overtreft, wat met het voorafgaande volkomen overeenstemt.

## SAMENVATTING.

1. De intensiteit van het Tyndall-verschijnsel in een gelatineoplossing hangt af van de temperatuur, waarbij de oplossing onderzocht wordt en van de thermische voorgeschiedenis. In de warmte is zij klein en in de kou groot. Bij constante temperatuur kan men al naar gelang van de voorgeschiedenis zoowel een vermeerdering als een vermindering der intensiteit waarnemen. Alleen bij hooge temperatuur wordt de eindtoestand snel bereikt.

2. De veranderingen der lichtintensiteit komen op dezelfde wijze tot stand in oplossingen, die wel, en in oplossingen, die niet gegelatineerd zijn. De gelatineering zelf gaat niet met een bijzonder sterke verandering der intensiteit gepaard.

3. In geconcentreerde oplossingen zijn de veranderingen der lichtintensiteit meer omvangrijk dan in verdunde.

4. De vermeerdering der lichtintensiteit berust er op, dat gelatinepartikeltjes zich met elkaar tot groote vereenigen, de vermindering daarop, dat zij uiteenvallen. Altijd komen deeltjes van verschillende afmetingen naast

elkaar voor. Bij hooge temperatuur zijn er bijna uitsluitend kleine deeltjes, bij lagere worden er meer groote gevormd, totdat tusschen het aantal deeltjes van verschillende grootte een verhouding bestaat, die voor iedere temperatuur en concentratie een andere is. Bij lage temperatuur en in groote concentratie is het instellen van die evenwichtsverhouding sterk vertraagd.

---

# B. Theoretisch Gedeelte.

## HOOFDSTUK IV.

### Betrekking tusschen Sol en Gel.

### § 19. *Inleiding.*

De onderzoekingen, die men over gelatine-sols en -gels heeft verricht, kunnen in verschillende groepen verdeeld worden; er zijn er waarbij uitsluitend de gel bestudeerd werd, en daarnaast staan die, welke alleen met sols werden verricht; in de derde plaats heeft men ook een aantal, waarbij het doel was den overgang van den eenen in den anderen toestand nader te leeren kennen. Men heeft op deze wijze een vrij uitgebreid overzicht verkregen van de eigenschappen, die een gelatineoplossing onder verschillende omstandigheden heeft en de kennis daarvan vormt het uitgangspunt voor de voorstelling, die men zich van den sol- en geltoestand gemaakt heeft. De sol is als een oplossing beschouwd, die wel is waar van de typische in menig opzicht afwijkt, maar niettemin zich op een groot aantal punten daarbij aansluit; en als zoodanig is zij het type der colloide oplossingen geworden. De gel daarentegen wijkt in veel hoogere mate van de ware oplossingen af; ook wanneer het water quantitatief het overwegende bestanddeel is, naderen haar eigenschappen toch zeer sterk tot die van den vasten toestand. De aard der onderzoekingen is in vele gevallen aanleiding geweest, dat de aandacht voornamelijk gevestigd werd op de punten, waarin sol en gel van elkaar verschillen, wat

meebracht, dat men ze als twee geheel verschillende toestanden ging beschouwen. Daartegenover staat een andere zienswijze, die op den geleidelijken overgang, die tusschen hen mogelijk is en op hun gemeenschappelijke eigenschappen den nadruk laat vallen, en die tusschen sol en gel niet zoozeer een qualitatief, als wel een quantitatief verschil aanneemt.

Veel belangstelling heeft de hypothese ondervonden, die het gelatineeren terugvoerde op het ontstaan van een structuur. De oudste denkbeelden daaromtrent, die door Nägeli [1]) werden opgesteld, berustten uitsluitend op theoretische overwegingen en misten een experimenteele bewijsvoering.

Bütschli [2]), Hardy [3]) en Quincke [4]) maakten van het mikroskoop gebruikt, om de vooronderstelde structuren zichtbaar te maken. Uit hun onderzoekingen bleek duidelijk, dat in systemen als kiezelzuur en eiwit, dat op eenige wijze veranderd was, (b.v. door verwarming of chemische middelen) een structuur gevonden kan worden; bovendien konden zij door een nieuwe component aan het systeem toe te voegen, zonder de chemische samenstelling van de andere te wijzigen, structuren in het leven roepen; maar het gelukte niet voor gels, als de gelatine en de in de natuur voorkomende eiwitten een exact bewijs voor het bestaan van een structuur te leveren [5]). Slechts hypothesen konden aangevoerd worden, om de overtuiging, dat structuren onder de eiwitgels algemeen verbreid zijn, ingang te doen vinden.

---

[1]) Nägeli Theorie der Gärung. München 1879.

[2]) Bütschli Unters. über mikrosk. Schäume und das Protoplasma. Leipzig 1892.

[3]) Hardy Journ. of. Physiol. **24**, 158, (1899).

[4]) Quincke Ann. d. Physik (4) **12**, 1165, (1903).

[5]) Pauli Der kolloidale Zustand und die Vorgänge in der lebendigen Substanz. Braunschweig 1902.

Het vertrouwen, dat in deze richting met de nieuwere hulpmiddelen wel wat naders vastgesteld kan worden, bracht Zsygmondi en Bachmann [1]) er toe te trachten met ultramikroskoop en kardioidcondensor het bewijs van de inhomogeniteit te leveren. Reeds vroeger had Menz [2]) een poging daartoe gedaan. Uitgaande van de onvolkomenheid der opvattingen, die Hardy gegeven had, hebben zij gelatineoplossingen van verschillende concentratie aan een onderzoek onderworpen en in sommige gevallen een niet te betwijfelen inhomogeniteit van het gezichtsveld waargenomen. Het is echter de vraag of dit resultaat op een inhomogeniteit van het onderzochte systeem wijst in dien zin, dat men van een structuur analoog aan de door Hardy bedoelde, maar verfijnd, spreken mag.

Bij het gangbare begrip structuur denkt men aan een inhomogeniteit, die het gevolg is van het ruimtelijk gelijktijdig naast elkander voorkomen van minstens twee phasen. Het begrip structuur wordt hier gesteld tegenover de homogeniteit, die elk der phasen zelf vertoont, d.w.z. de eigenschap, dat zij in al hare onderdeelen dezelfde samenstelling bezit. Deze definitie sluit in, dat het zijn beteekenis verliest, wanneer men in het gebied der moleculaire dimensies komt.

Het is dus noodzakelijk te overwegen of men bij de waarnemingen van Bachmann zich nog bevindt op een terrein, waar men van homogeniteit in de gewone beteekenis spreken kan. De grens, die het oplossingsvermogen van het ultramikroskoop heeft, valt ongeveer samen met de dimensies der groote eiwitmoleculen. In ieder geval moet de samenvoeging van enkele gelijksoortige moleculen zeer in de nabijheid van het ultramikroskopisch onderscheidbare komen.

---

[1]) Bachmann, Inaug. Dissert., Göttingen 1911. Zs. f. anorgan. Chem. **73**, 125 (1911).

[2]) W. Menz, Zs. Physik. Ch. **66**, 129 (1909).

Indien dit juist is, vervalt de mogelijkheid, uit de optische inhomogeniteit te besluiten tot een structuurinhomogeniteit. En als er geen verschijnselen zijn, waaruit een discontinuiteit buiten het moleculaire gebied kan blijken, mag men aannemen, dat bij de gelatinegel van een diphasisch karakter niets valt waar te nemen, m.a.w. dat zij een eenphasisch systeem is.

De optische inhomogeniteit, die door Bachmann beschreven is, is niet uitsluitend in gels gevonden. Ook in sols wordt zij aangetroffen, zoodat men het er veeleer voor kan houden, dat zij een gemeenschappelijke eigenschap van beide toestanden is. In het algemeen is het gemakkelijker eigenschappen te vinden, die zoowel aan den eenen als aan den anderen toekomen, dan die men uitsluitend bij een van hen aantreft. Onder de eerste zijn er sommige, die men doorgaans hetzij alleen bij vaste, hetzij alleen bij vloeistoffen vindt. Naast de onderzoekingen over de elasticiteit van de gel (Bjerkèn[1]), Fraas[2]) en Leick[3]) staan die over de elasticiteit van de vloeibare gelatineoplossing. Door haar te brengen tusschen twee concentrische bollen, waarvan een, in beweging gebracht, een neiging vertoont zich in teruggaande richting te bewegen, konden Rohloff en Shinjo[4]) in de buurt van de stollingstemperatuur vormelasticiteit aantoonen. De dubbelbreking, die bij deformatie van de gel optreedt, kan ook bij de sol aangetoond worden, als men haar in snelle beweging brengt, en daardoor spanningen in haar doet ontstaan (Kundt[5]), De Metz[6])). Aan den anderen kant kan men de ge-

---

1) Bjerkèn, Wiedem. Ann. **43**, 817, 1891.
2) Fraas, Wiedem. Ann. **53**, 1082, 1894.
3) Leick, Drud. Ann. **14**, 139, 1904.
4) Rohloff en Shinjo, Physik. Zs. **8**, 442, 1908.
5) Kundt, Wiedem. Ann. **13**, 110, 1881.
6) De Metz, La double réfraction accidentelle dans les liquides. Paris 1904.

makkelijkheid, waarmee een gel, vooral bij hooge temperatuur, vormverandering ondergaat, in verband brengen met de fluiditeit, die men als een karakteristieke eigenschap van vloeistoffen beschouwt.

Wanneer men voor den overgang van gel in sol een analogie ziet in de smeltverschijnselen, ligt het voor de hand te zoeken naar een verandering in de inwendige energie, die als smeltingswarmte optreedt. In dit verband worden door Freundlich de onderzoekingen van Wiedemann en Lüdeking[1]) aangehaald. Door deze onderzoekers is gevonden, dat, als een zooveel mogelijk watervrije gelatinegel met water in aanraking gebracht wordt, daarbij warmte vrijkomt (zwellingswarmte), maar dat als een waterhoudende gel in water gebracht wordt bij een temperatuur, waarbij volkomen menging optreedt, warmte geabsorbeerd wordt. (Wiedemann en Lüdeking wijzen er op, dat dit gedrag hetzelfde is, als bij hydraatvormende zouten wordt aangetroffen.) Men heeft in het laatste geval met twee verschillende processen te maken: de gel wordt nl. niet alleen vloeibaar, maar mengt zich ook met water. Deze proeven lichten ons waarschijnlijk in over de „Wärmetönung", die bij het samenbrengen van water en gelatine in verschillende concentraties plaats heeft, maar men kan daaruit niet de gevolgtrekking afleiden, dat de overgang van gel in sol met warmteabsorbtie gepaard gaat. Veeleer zijn Wiedemann en Lüdeking er niet in geslaagd, een „Wärmetönung" te verkrijgen, als geen toevoeging van water plaats had.

In den laatsten tijd is dit thema nog eens door Frank[2]) bewerkt. Hij bracht een warme gelatineoplossing in een koele omgeving en onderzocht de

---

[1]) Wiedemann en Lüdeking, Wiedem. Ann. **25**, 145, 1885.

[2]) Frank, Kolloidch. Beihefte **4**, 195, 1913.

snelheid, waarmee zij afkoelde. Hij vond, dat deze, ook als daarbij gelatineering optreedt, voorgesteld kan worden, door een lijn met een gelijkmatige kromming en dat knikken volkomen ontbreken. Men kan met Frank meegaan, wanneer hij daarin het bewijs ziet, dat in de gelatineoplossing niet een scherp te bepalen overgangspunt voorkomt. Het is daarom echter niet uitgesloten, dat bij het gelatineeren een verandering in de oplossing plaats heeft, die met een wijziging van de inwendige energie gepaard gaat; wanneer deze langzamerhand optreedt, terwijl de temperatuur daalt, en niet aan een bepaalde temperatuur gebonden is, kan zij de afkoelingskromme beïnvloeden, zonder dat daarbij juist een knik behoeft op te treden.

## § 20.

### *Beteekenis der veranderingen met den tijd.*

Vele onderzoekers hebben zich beziggehouden met de veranderingen, die een gelatineoplossing onder constante omstandigheden met den tijd vertoont. In het voorafgaande is gebleken, dat deze altijd er toe voeren, dat de oplossing een vrij goed te benaderen evenwicht bereikt; maar niet alle onderzoekers zijn daarvan overtuigd. Garrett[1]) heeft een aantal onderzoekingen gedaan over de viscositeit van een oplossing door het logarithmisch decrement waar te nemen van een in de vloeistof slingerende schijf. Hij vond, dat, mits een verwarming op 100° voorafging, de eerste waarde der viscositeit bij iedere temperatuur volkomen bepaald is en steeds teruggevonden kan worden. Op den duur neemt de viscositeit echter toe, maar vertoont geen vast maximum, veeleer een zeer onzekere waarde.

[1]) Garrett, Inaug. Dissert. Heidelberg (1903).

Hij beschouwt de slingeringen als de oorzaak hiervoor, zonder een spontane vermeerdering uit te sluiten, die echter veel kleiner is dan die, welke de slingeringen bewerken. Garrett verkrijgt met zijn methode altijd andere waarden als met Ostwald's viscosimeters; dit kan zeer goed in verband staan met het verschil, dat in § 19 opgemerkt is tusschen een oplossing, die langen tijd stil gestaan heeft, en een, die in beweging is geweest. Bovendien werkt bij Garrett's onderzoekmethode nog de elasticiteit van de sol mee, die maakt, dat bij groote slingeringen een andere waarde voor de viscositeit gevonden wordt, als bij kleine. In hoofdzaak stemmen de resultaten, die met de twee methoden verkregen zijn, overeen.

Ook Reiger [1]) weet niet welke beteekenis aan de veranderingen met den tijd toe te kennen. Hij beschouwt den elasticiteitsmodulus van de sol als maat voor haren toestand en onderzoekt of de verandering, die deze vertoont, verloopt volgens het schema der monomoleculaire reacties. Dit blijkt niet het geval te zijn. Hij heeft de veranderingen volgens die vooronderstelling berekend en vergeleken met degene, die experimenteel waren bepaald; daarbij komt hij tot de conconclusie, dat men verder van het evenwicht afkomt, naarmate men het proces langer volgt. Het zal weldra blijken, dat er alle reden is, om in de gelatineoplossing een proces te vooronderstellen, dat met een monomoleculaire reactie te vergelijken is. De door Reiger gevonden afwijkingen wijzen er dan op, dat bij het gelatineeren bovendien nog iets anders moet plaats hebben.

Van Von Schroeder's [2]) onderzoekingen interesseert in dit verband het meest zijne mededeeling, dat

---

1) Reiger, Physik. Zs. **8**, 537 (1907).
2) Von Schroeder, Zs. Physik. Ch. **45**, 75. (1903).

als een oplossing, na een voorafgaande verwarming van 5 minuten op 100°, op proeftemperatuur gebracht wordt; de snelheid, waarmee de veranderingen in de eerste 5 minuten optreden, in staat stelt te voorspellen of op den duur bij die temperatuur gelatineering zal plaats hebben of niet. Wanneer men denkt aan de curven van fig. 6 en 7, die een totaal ander verloop hebben, als het tot overgang in den geltoestand komt, is dit feit zeer goed te begrijpen.

## § 21.

### *Verband tusschen Tyndall-verschijnsel en viscositeit.*

Wanneer de deeltjes van verschillende grootte, die men volgens § 18 in de gelatineoplossing moet aannemen, in elkaar overgaan, moet ongetwijfeld een wijziging in de eigenschappen der oplossing tot stand komen; men kan daarin aanleiding vinden om te overwegen, of deze wijziging van de inwendige samenstelling der gelatine ook een rol kan spelen bij de veranderingen, die de viscositeit ondergaat. Bij een vergelijking van de $\eta$-$T$ curve van figuur 5 met de $i$-$T$ curve van figuur 16 valt het op, dat beide in vele opzichten overeenstemmen. Wanneer met het dalen der temperatuur het aantal groote deeltjes toeneemt, heeft ook een vermeerdering van de viscositeit plaats. Bij 70° stelt zich het evenwicht tusschen de gelatinedeeltjes snel in, en komt de oplossing insgelijks in korten tijd in een toestand, waarin de viscositeit verder constant blijft. Bij lagere temperatuur duurt het langer, voordat het evenwicht tusschen groote en kleine deeltjes intreedt, en wordt een constante viscositeit ook slechts langzaam bereikt. Onderzoekt men het verband tusschen viscositeit en temperatuur onder omstandigheden, waarin de toestand der gelatine slechts weinig

verandert, dan vindt men een betrekking, die zich slechts weinig onderscheidt van degene, die men bij het zuivere oplosmiddel aantreft, maar nauwelijks wijst de curve er op, dat het aantal groote deeltjes sterker gaat toenemen of er begint ook een stijging van de viscositeit. In beide gevallen heeft dit plaats in een temperatuurgebied, waar men aan het vloeistofkarakter der oplossing niet behoeft te twijfelen, en wel ligt het omstreeks 10° hooger dan de temperatuur, die als grens tusschen sol- en geltoestand aangenomen worden kan. Voor de 10 % oplossing wordt het bij ± 55°, voor de 5 % bij 50° en voor de 1 % bij ± 30° gevonden. Komt de oplossing bij nog lager temperatuur, dan ziet men de intensiteit van het Tyndall-verschijnsel snel stijgen en tegelijkertijd groeit de viscositeit hoe langer hoe sneller aan tot zij in verschillende gevallen bij resp. 44°, 40° en 20° zoo groot wordt, dat het vloeistofkarakter verloren gaat, en men haar als gel gaat beschouwen.

In den geltoestand gaat de vorming van grootere complexen voort, en neemt de viscositeit ook toe. Bij lagere temperatuur begint echter een discongruentie tusschen beide veranderingen op te treden. Terwijl men bij 20° met een vermeerdering van het aantal groote deeltjes een toenemen van de viscositeit zoowel in sols (§ 8) als in gels (§ 6 en § 14) ziet samengaan, treden bij 0° noch in gel, noch in sol merkbare veranderingen der viscositeit op, ofschoon de Tyndall-kegel sterker wordt dan bij 20°. Bij 0° kan dus een vermeerderlng van het aantal groote deeltjes optreden zonder dat de viscositeit dienovereenkomstig toeneemt.

Er bestaat tusschen beide veranderingen blijkbaar een verband; het is zeker opvallend, dat zij tegelijkertijd in een voor iedere concentratie typisch temperatuurgebied gaan toenemen, en dat de oplossing pas gelatineert, wanneer het aantal groote deeltjes aanzienlijk is gestegen.

Maar dat het toch niet uitsluitend de aanwezigheid van groote deeltjes kan zijn, die de viscositeitsverandering tot stand brengt, dat wijst het gedrag bij lage temperatuur duidelijk aan.

Einstein [1]) heeft langs theoretischen weg de vraag behandeld, welke beteekenis voor de viscositeit de grootte der moleculen van de opgeloste stof heeft. Hij is daarbij tot het resultaat gekomen, dat als het opgeloste molecuul groot is ten opzichte van dat van het oplosmiddel (wat bij de gelatine zeker het geval is) de viscositeit afhangt van het totaal volume der opgeloste stof: de grootte der afzonderlijke deeltjes verschijnt in zijn formule niet. Frank [2]) heeft er echter op gewezen, dat dit resultaat evenmin als dat van Hatschek [3]) een voldoende verklaring van de waarnemingen geeft.

Men moet dus wel aannemen, dat in de gelatine nog een tweede verandering kan voorkomen, en dat ook deze op de viscositeit invloed heeft. Dat kan met des te meer waarschijnlijkheid geschieden, daar de bij de viscositeitsbepalingen verkregen gegevens ook een directe aanwijzing daarvoor geven. De viscositeit van een sol, die langen tijd stil gestaan heeft, neemt een weinig af, wanneer zij in beweging gebracht wordt (§ 10). Wanneer bij constante temperatuur een sol in een gel overgaat, volgt op een aanvankelijke periode, waarin de viscositeit langzaam toeneemt, een, waarin zij veel sneller stijgt (figuur 6 en 7). In de derde plaats kan in dit verband er op gewezen worden, dat bij het onderzoek van een gegelatineerde 5 $^0/_0$ oplossing bij 41$^0$, waarbij zij vloeibaar moest worden, een periode werd waargenomen, waarin zij niet spontaan door den viscosimeter vloeide, maar waar het aanwenden van een

1) Einstein, Drude's Ann. **19**, 289, (1906). **34**, 591, (1911).
2) Frank, l. c.
3) Hatschek, Koll. Zs. **7**, 301, (1910).

grooteren druk voldoende was, om haar in beweging te brengen. Zij vertoonde zich daarbij geenszins als een vaste massa, die door een of andere kracht uiteengerukt was, maar voor zoover waargenomen worden kon, ging de physische homogeniteit niet verloren. Daarna bleek de oplossing in staat spontaan door de capillair te vloeien.

In al deze gevallen moet men aannemen, dat tusschen de gelatinedeeltjes een verband bestond, dat verzwakt werd, wanneer de oplossing door de capillair bewogen werd en dat zich omgekeerd geleidelijk ontwikkelde, als men haar rustig aan zich zelf overliet. Van de sterkte van dat verband hangt het onder overigens gelijke omstandigheden af, hoeveel tijd noodig is om de viscosimeter-capillair te passeeren, en in sommige gevallen of men met een sol, dan wel met een gel te maken heeft.

De verandering, die wij hier hebben leeren kennen, moet bijna onmerkbaar klein zijn, zoolang men uitsluitend met kleine deeltjes te maken heeft; zij neemt veel grooter afmetingen aan, wanneer deze zich onder elkaar tot groote hebben vereenigd. Het optreden van groote deeltjes en het nader met elkaar in verband treden, werken in denzelfden zin, zoodat men bij het onderzoek der viscositeit den indruk kan krijgen, slechts met een enkele verandering der oplossing te maken te hebben. De in § 10 vermelde waarnemingen wijzen er op, dat daar nog bijkomt de invloed van de temperatuur, waarbij de oplossing onderzocht wordt en dat onder overigens gelijke omstandigheden lage temperatuur de vastheid van het verband zal bevorderen. In het tweede gedeelte zal men een aantal verschijnselen aantreffen, die eveneens er toe leiden, dat aan te nemen. In dit opzicht bestaat er echter een grens; als men ziet, dat bij 0° niettegenstaande de vorming van groote deeltjes geen gelvorming plaats

heeft, kan men daaruit besluiten, dat een dergelijke lage temperatuur het optreden van een verband tusschen de gelatine sterk vertraagt.

De volkomen continuiteit van sol en gel maakt het mogelijk een eenvoudige graphische voorstelling te geven van den invloed, dien een gelatineoplossing van de temperatuur ondergaat, door de viscositeit en de temperatuur als assen van een coördinatenstelsel te nemen. D.w.z. men kan figuur 5, die de evenwichtsviscositeit van een 10 % gelatine glycerineoplossing bij hooge temperatuur voorstelt, aanvullen met de

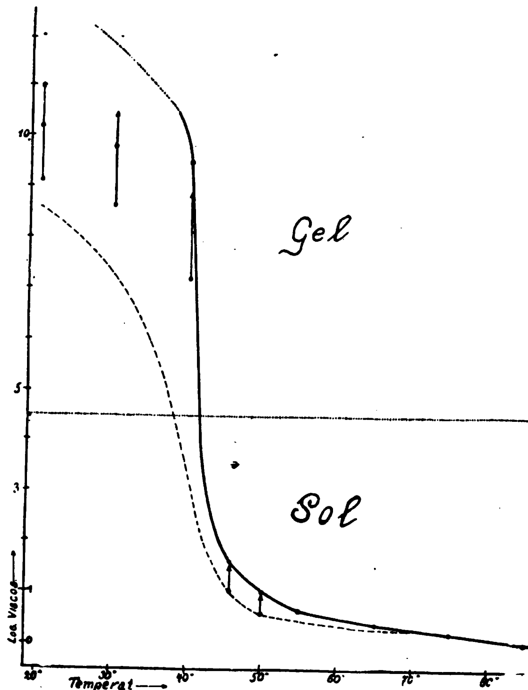



Fig. 17.
Invloed van de temperatuur op de viscositeit van een 10 % oplossing van gelatine in glycerine in sol en gel toestand.
Op de abscis de temperatuur, op de ordinaat de logarithme der viscositeit.

gegevens van § 14 aangaande de gel. Dit is in fig. 17 geschied. De sol-viscositeit is daartoe omgerekend tot absolute eenheden, en om de gelijktijdige voorstelling van waarden, die zoo geweldig veel uiteenloopen, mogelijk te maken, zijn in plaats van de berekende getallen hun logarithmen aangegeven. Het is waarschijnlijk, dat hier tusschen 95° en 40°, dus ook nog voor een gedeelte van de lijn, dat op den geltoestand betrekking heeft, het evenwichtskarakter als vaststaande aangenomen worden mag; maar zooals reeds in § 14 werd meegedeeld, is dit voor het verdere beloop niet het geval. Het vlak van de figuur is door de lijn $G-G$ in twee gedeelten gescheiden; wordt de viscositeit voorgesteld door een punt beneden die lijn, dan is de oplossing een sol; ligt het daarboven, dan heeft men met een gel te maken. De grenslijn moet eenigszins willekeurig getrokken worden, evenals trouwens de practische onderscheiding van sol en gel op eenigszins willekeurige kenmerken berust.

De voorstelling, dat de samenstelling van de gelatine-oplossing niet constant is, is reeds oud. Men vindt haar bij Nägeli[1]) De Metz[2]) en Wo. Ostwald[3]), deze onderzoekers gebruikten haar echter voornamelijk om den sol-gel-overgang te verklaren, en kenden aan haar voor de verandering van sol en gel zelf geen beteekenis toe.

Het onderzoek van de gel heeft aangetoond, dat er geen reden is te vooronderstellen, dat in haar andere veranderingen optreden, als in de sol en dat voor het stand komen daarvan voor beide toestanden dezelfde regels bestaan. In sol en gel beïnvloeden zij dezelfde eigenschappen op dezelfde wijze, en voor den toestand van een sol is het onverschillig of een bepaalde verandering in den vloeibaren, dan wel in den vasten toestand tot stand gekomen is.

---

[1]) Nägeli, l.c.

[2]) De Metz, l.c.

[3]) Wo. Ostwald, Grundriss d. Koll. Ch. bl. 219, Dresden (1911).

Qualitatief bestaat er tusschen sol en gel dus geen verschil; er is geen enkel kenmerk, dat slechts bij een van beide gevonden wordt. Alle afwijkingen kunnen tot quantitatieve variaties van identieke eigenschappen herleid worden. Wanneer de viscositeit van een sol door de vorming van groote deeltjes en door het daarmee gepaard gaande intensiever worden van het onderling verband toeneemt, gaat men haar op den duur een gel noemen. Merkwaardiger dan de eigenlijke gelatineering, is dat beneden een andere, hoogere, temperatuur, waar het vloeistofkarakter zoo duidelijk mogelijk uitgesproken is, de evenwichtsviscositeit allengs zoo sterk gaat toenemen, dat de overgang in den geltoestand zich in de curve als een natuurlijk gevolg daarvan openbaart en in het geheel niet onverwachts komt.

De tegenstelling tusschen sol en gel raakt dus op den achtergrond; het bijzondere van gelatineoplossingen is, dat tusschen gelatinedeeltjes in beide toestanden in meerdere of mindere mate een samenhang kan optreden.

§ 22.

*Vergelijking van een glycerineuse met een waterige gelatineoplossing.*

Een oplossing van gelatine in water wijkt van een oplossing in waterhoudende glycerine in meerdere opzichten af. Veranderingen in de intensiteit van den Tyndall-kegel treden in beide op dezelfde wijze op, zoodat men het als zeker kan beschouwen, dat ook in een oplossing in water de grootte der gelatinedeeltjes met de temperatuur en de concentratie een wijziging ondergaat. Het is echter de vraag of glycerine op den toestand der gelatine een bijzonderen invloed heeft. Wanneer men gelatine in glycerine wil oplossen, gaat dit des te beter naarmate de glycerine

meer water bevat. De gelatine neemt het water op, wordt bij hooge temperatuur vloeibaar en laat zich dan met de glycerine gemakkelijk mengen. Vermoedelijk is de splitsing en vorming van groote deeltjes een proces, dat alleen kan verloopen als water aanwezig is. De toestand van de gelatine zal in een 10 % oplossing in water niet dezelfde zijn als in een 10 % oplossing in glycerine; in het laatste geval immers is slechts weinig water aanwezig en zal de grootte der deeltjes een zoodanige zijn, als met de hoeveelheid van het voorhanden water overeenstemt. Daarbij komt, dat de glycerine door haar hygroskopische eigenschappen indirect den toestand der gelatine beïnvloeden kan.

De viscositeit van een glycerineuse oplossing is bij gelijk gelatinegehalte veel grooter dan van een waterige en zoo vindt men regelmatig, dat bij een temperatuur, waarbij de laatste vloeibaar is, de eerste vast kan zijn. Alleen bij geringe concentraties schijnt de verhouding juist omgekeerd te zijn. Wanneer een 1/2 % oplossing in water bij 20° bewaard wordt, neemt haar viscositeit langzamerhand toe en na ± 5 dagen is de sol in een gel overgegaan. Een 1/2 % oplossing in glycerine kan echter bij geen enkele temperatuur in den vasten toestand gebracht worden. De oorzaak kan niet zijn, dat zich niet voldoende groote deeltjes kunnen vormen; hun aantal zou eerder juist grooter moeten zijn. Ze treden echter niet met elkaar in verband en dit wijst op een invloed, dien de glycerine uitoefent op de snelheid, waarmee de samenhang der deeltjes tot stand komt. Wanneer men de veranderingen van de intensiteit van het Tyndall-verschijnsel in een glycerineuse oplossing onderzoekt, is het duidelijk, dat de vorming van groote deeltjes door de glycerine zeer vertraagd wordt en bovendien blijkt hier, dat ook het tweede proces, dat wij in de gelatineoplossing hebben leeren kennen, door toevoeging van glycerine langzamer verloopt.

Die vertraging heeft er echter veel toe bijgedragen om het beloop der toestandsveranderingen duidelijker te maken. Daar zij in een waterige sol en gel niet alleen veel sneller, maar ook meer volledig tot stand komen, wordt het verband tusschen haar eigenschappen en de temperatuur meer gecompliceerd. In de litteratuur heb ik slechts een enkel gegeven gevonden, dat in dit opzicht beteekenis heeft. Van der Heide[1]) heeft in zijn dissertatie den invloed nagegaan, dien de voorgeschiedenis op de gelatineerings-temperatuur uitoefent. Wanneer men een vloeibare gelatineoplossing laat vast worden en eenige dagen bewaart, heeft gedurende dien tijd een vrij aanzienlijke verhooging plaats van de temperatuur, waarbij de gel vloeibaar wordt. Deze waarneming past volkomen in het schema, dat wij ons van de veranderingen gemaakt hebben. Hoe meer groote deeltjes er zijn en hoe vaster het verband is, dat tusschen hen bestaat, bij des te hooger temperatuur kan de oplossing een gel blijven. De verandering, die na afkoeling van de sol optreedt, is juist een vermeerdering van het aantal groote deeltjes, zoodat noodzakelijk een stijging van de temperatuur, waarbij de gel in een sol overgaat, daarvan het gevolg moet zijn.

Een analyse van het verband tusschen viscositeit en temperatuur in waterige gelatineoplossingen zal nader inzicht moeten geven in de betrekking, die daarin tusschen sol en gel bestaat. De uiterlijke overeenstemming tusschen de waterige en de glycerineuse oplossing en het feit, dat, voor zoover bekend, de aard van de veranderingen, die zij ondergaan en hun verband met de temperatuur qualitatief overeenstemmen, is een voldoende reden om de in § 21 gegeven opvatting over de verhouding van sol- en geltoestand ook hier als geldig te beschouwen.

---

[1]) Van der Heide, Inaug. Dissert. Strassburg, 1897.

## SAMENVATTING.

1. Wanneer men nagaat, welke physisch-chemische veranderingen in een gelatineoplossing optreden, wanneer kleine deeltjes zich met elkaar vereenigen, vindt men dat de viscositeit toeneemt; dit kan onder geschikte omstandigheden op den duur tot gelvorming leiden.

2. De aanwezigheid van veel groote complexen is voorwaarde voor de gelatineering.

3. Lage temperatuur bevordert de gelvorming, maar vertraagt de processen, die haar tot stand brengen; het kan voorkomen, dat bij $2^0$ niettegenstaande een aantal groote complexen gevormd is, dat voldoende is, om zelfs bij hoogere temperatuur den overgang in den vasten toestand mogelijk te maken, de gelvorming toch niet tot stand komt.

4. Opdat een gel gevormd kan worden, moeten twee verschillende processen in de oplossing verloopen: in de eerste plaats moet een aantal kleine deeltjes zich onderling tot grootere vereenigen, in de tweede plaats moeten de deeltjes met elkaar in verband treden.

5. Een oplossing van gelatine in glycerine onderscheidt zich van een oplossing in water behalve door een grootere viscositeit, door de geringe snelheid, waarmee de verschillende veranderingen tot stand komen.

---

## Tweede Afdeeling: ZWELLING.

7

# A. Experimenteel Gedeelte.

---

## HOOFDSTUK V [1]).

### Verandering in de concentratie van Sol en Gel.

### § 1. *Inleiding.*

Terwijl in de eerste afdeeling werd nagegaan, welke veranderingen in een gelatineoplossing, waarvan de concentratie constant blijft, door een verwarming of een afkoeling worden veroorzaakt, is het doel van de nu volgende onderzoekingen vast te stellen, welke gevolgen de toestand van een wijziging der concentratie bij constante temperatuur ondervindt.

De methode, die hierbij gevolgd zal worden, is verschillend wanneer een sol, en wanneer een gel het uitgangspunt vormt. In het eerste geval heeft men steeds met een vloeistof te maken, want de gelatinesol is in alle verhoudingen met water mengbaar. Hierbij kan dezelfde methode dienen, die in afdeeling I bij het onderzoek der sols werd toegepast, zoodat de verandering der gelatine naar die der viscositeit van de oplossing kan beoordeeld worden. De concentratieverandering van gels wordt doorgaans als zwelling aangeduid. Om na te gaan in hoever hier punten van overeenkomst en verschil met de verdunning van sols bestaan, zouden

---

[1]) Een gedeelte der in dit hoofdstuk vermelde proeven is meegedeeld in Zittingsversl. Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam **22**, 450, (1913), waar ook een theoretische voorstelling is gegeven over de verandering in gels bij isotherme zwelling.

viscositeitsbepalingen van de gels het meest geschikt zijn geweest. Het is echter niet mogelijk hierbij een groote nauwkeurigheid te bereiken en bovendien is het een bezwaar, dat de samenstelling tijdens de zwelling niet door de geheele gel gelijkelijk verandert. Het volgen van de veranderingen in de intensiteit van het Tyndall-verschijnsel is om dezelfde reden moeilijk. Ik heb mij daarom er toe bepaald door middel van wegingen het binnendringen van water in de gel te volgen, zoodat over de veranderingen, die de gelatine ondergaat, niets op directe wijze gebleken is. Wanneer men echter verschillende eigenaardigheden in het beloop der zwelling met de voorgeschiedenis in verband brengt, kan men hierover toch wel eenige aanwijzingen verkrijgen.

## *A.* Proeven met sols.

### § 24.

*Verandering der gelatine bij verdunning van een sol.*

Een $^1/_2$ % oplossing van gelatine in water [1]), die bij 70° was bereid, werd op 20° afgekoeld. Nadat zij gedurende 5 dagen bij die temperatuur was gehouden en de viscositeit belangrijk was toegenomen, werd zij met een gelijke hoeveelheid water tot $^1/_4$ % verdund. Daardoor nam de viscositeit af, maar deze verandering bleef ook nog gedurende de volgende dagen voortgaan.

---

[1]) Evenals voor de proeven, die in het eerste gedeelte beschreven zijn, werd de gelatine eerst gedurende minstens 24 uur in water gebracht, om haar zooveel mogelijk van alle vreemde oplosbare stoffen te bevrijden. Vervolgens werd zij bij kamertemperatuur in vacuo boven zwavelzuur gedroogd. Alle concentraties hebben op de aldus behandelde gelatine betrekking De concentraties zijn uitgedrukt in gewichtsprocenten en betrokken op het totale gewicht der gel.

(Zie tabel XVI.) Een gedeelte der verdunde (1/4 %) oplossing werd terstond na de verdunning op 70° verwarmd en daarna weer op 20° afgekoeld; nu was de viscositeit bij 20° veel kleiner geworden en er volgde als gewoonlijk een periode, waarin zij toenam. (Zie tabel XVII.) Men heeft hier dus bij dezelfde temperatuur in twee oplossingen, die alleen ten opzichte van de voorgeschiedenis van elkaar afwijken, een reeks stijgende en een reeks dalende viscositeitswaarden, die naar elkaar convergeeren. De waarnemingen zijn niet zoolang voortgezet, dat een constante toestand bereikt werd.

TABEL XVI.

Verandering van de viscositeit met den tijd bij 20° in een 1/4 % oplossing, die bereid is door verdunning van een 1/2 % oplossing (de viscositeit van water bij 20° is als eenheid genomen).

| Tijd | Viscositeit |
|---|---|
| 0 | 4.62 |
| na 20 uur | 4.21 |
| „ 36 „ | 3.91 |
| „ 60 „ | 3.52 |

TABEL XVII.

Verandering van de viscositeit met den tijd bij 20° in dezelfde 1/4 % oplossing na een verwarming op 70°.

| Tijd | Viscositeit |
|---|---|
| 0 | 1.49 |
| na 20 uur | 1.81 |
| „ 36 „ | 1.89 |
| „ 60 „ | 1.98 |

Wordt een 1/2 % oplossing 5 dagen bij 12° bewaard, dan is zij in een zeer weeke gel overgegaan. Wanneer men daaraan een gelijke hoeveelheid water toevoegt,

is een weinig schudden voldoende om een gelijkmatige vermenging te bewerken. De verkregen vloeistof is op het oog duidelijk inhomogeen en men kan begrijpen, dat zij hoogst onregelmatig door een viscosimeter loopt. Na enkele dagen is de inhomogeniteit verdwenen, maar de veranderingen in de oplossing gaan voort. De viscositeit kan nu nauwkeurig bepaald worden en neemt van dag tot dag af, zooals uit tabel XVIII blijkt. Ook hier is ter vergelijking aangegeven de verandering, die de viscositeit van de $^1/_4$ % oplossing bij dezelfde temperatuur na een kortdurende verwarming op 70° vertoont. (Zie tabel XIX.)

TABEL XVIII.

Verandering van de viscositeit met den tijd bij 12° in een $^1/_4$ % oplossing, die bereid is door verdunning van een gegelatineerde $^1/_2$ % oplossing. (De viscositeit van water bij 20° is als eenheid genomen).

| Tijd | Viscositeit |
|---|---|
| 0 | ± 12.8 |
| na 20 uur | ± 12.6 |
| „ 36 „ | 10.8 |
| „ 60 „ | 9.95 |

TABEL XIX.

Verandering van de viscositeit met den tijd bij 12° in dezelfde $^1/_4$ % oplossing na een verwarming op 70°.

| Tijd | Viscositeit |
|---|---|
| 0 | 1.82 |
| na 20 uur | 2.28 |
| „ 36 „ | 2.35 |
| „ 60 „ | 2.42 |

Deze waarnemingen maken het begrijpelijk, dat Garrett[1]) bij zijn onderzoek over de viscositeit

[1]) Garrett, Inaug. Dissert. Heidelberg 1903.

van gelatineoplossingen vond, dat door verdunning bij lage temperatuur niet dezelfde toestand wordt bereikt als door verdunning bij hooge temperatuur. Het ligt voor de hand de oorzaak te zoeken in den inwendigen toestand der gelatine. Men zal zich herinneren, dat bij het onderzoek naar de veranderingen in de intensiteit van het Tyndall-verschijnsel is vastgesteld, dat bij iedere temperatuur in een geconcentreerde oplossing relatief meer groote gelatinedeeltjes aanwezig zijn, dan in een verdunde. Bovendien is herhaaldelijk gebleken, dat het optreden van groote deeltjes met een vermeerdering der viscositeit en dat hun uiteenvallen met een meer vloeibaar worden samengaat. Het is hiermee in vol-

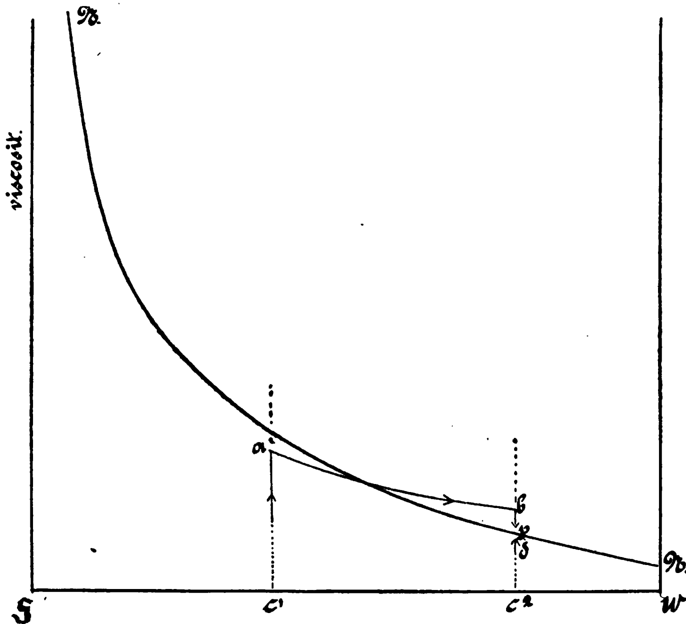



Fig. 18.

Schematische voorstelling van de verandering der viscositeit van een sol door verdunning bij constante temperatuur.

Op de abscis de concentratie; op de ordinaat de viscositeit.

komen overeenstemming, wanneer de viscositeitsvermindering, die op de verdunning van een sol bij constante temperatuur volgt, op rekening gesteld wordt van een splitsing van groote deeltjes. Aan de hand van het diagram (fig. 18) kan men zich de volgende voorstelling vormen Toen de warme $^1/_2$ $^0/_0$ sol ($c_1$) op 20⁰ werd afgekoeld, was de gelatine in hoofdzaak als kleine deeltjes aanwezig, en bij het instellen van het evenwicht had een samenvoeging van deze plaats, waardoor de viscositeit toenam (b.v. tot $a$). Bij de verdunning blijft de gelatine aanvankelijk den bereikten toestand behouden, zoodat de verandering der viscositeit kan worden voorgesteld door de lijn $a-b$ (lijn voor constante inwendige samenstelling (zie fig. 5)). Deze lijn snijdt de evenwichtslijn van het stelsel, zoodat de verkregen $^1/_4$ $^0/_0$ oplossing ($c_2$) met een viscositeit $b$ te veel groote deeltjes bevat. Deze zullen allengs verdwijnen en daarbij de viscositeit langs $b-p$ verminderen, tot zij door $p$ wordt voorgesteld, dat op de evenwichtslijn ligt. In het gedeelte der $^1/_4$ $^0/_0$ oplossing, dat op 70⁰ werd verwarmd, neemt bij die hooge temperatuur het aantal groote deeltjes sterk af, zoodat er na afkoeling nog slechts weinig aanwezig zijn en bij het instellen van het evenwicht weer nieuwe gevormd worden. Hierdoor neemt de viscositeit langs $d-p$ toe.

## *B.* Proeven met gels.

### § 25.

### *Methode bij het zwellingsonderzoek.*

De methode, die Hofmeister[1]) bij zijn onderzoek over de zwelling van gelatine gevolgd heeft, is sedert ook door anderen voor dat doel aangewend. Men brengt

---

1) Hofmeister, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **27**, 395, (1890).

een blokje gelatine in overmaat water en volgt het indringen door na te gaan, op welke wijze het gewicht verandert. Daartoe wordt de gel van tijd tot tijd uit het water genomen, met filtreerpapier gedroogd en dan gewogen. Dit wegen moet zoo snel mogelijk plaats hebben, daar anders door verdamping licht fouten ontstaan. Hofmeister heeft bij zijn bepalingen zooveel mogelijk alle foutenbronnen uitgesloten en het bleek hem, dat de gewichtsbepalingen op 1 of 2 mg. nauwkeurig kunnen zijn.

Bij de proeven, die ik over zwelling in water genomen heb, is ook deze klassieke methode toegepast. Terwijl het gemakkelijk is bij blokjes, die een dikte hebben van eenige m.M., betrouwbare uitkomsten te verkrijgen, zijn dunne blaadjes, vooral bij hooge temperatuur, veel moeilijker te behandelen. De omvang der fouten blijft echter steeds klein in verhouding tot de gewichtsveranderingen, die op een wijziging in het watergehalte berusten.

Wanneer voor een reeks vergelijkende waarnemingen een aantal gelijke gels noodig was, werden deze alle van dezelfde sol bereid. De zwelling had plaats in wijde reageerbuizen, die in een thermostaat op de gewenschte temperatuur gebracht werden.

## § 26.

### *Invloed van de temperatuur op de zwelling.*

Als een blaadje gedroogde gelatine bij 30° in water wordt gebracht, neemt het in korten tijd veel water op, waarbij voorloopig de vaste toestand behouden wordt. De eerste stadia van dit proces zijn in fig. 19[1])

---

[1]) De figuren 19—40 zijn alle op dezelfde schaal geteekend. De abscis stelt steeds den tijd in dagen voor, de ordinaat geeft aan hoeveel maal het totaal gewicht der gezwollen gel dat der gelatine overtreft.

opgenomen. Na eenige uren is de massa uiterst week geworden, zij valt spontaan in vlokken uiteen, die steeds kleiner worden, tot na 24 uur een toestand bereikt is, waarin een gelijkmatige menging van gelatine en water bestaat.

Bij temperaturen boven 30$^0$ kan men dezelfde reeks verschijnselen zien optreden; altijd gaat aan het oplossen een zwelling vooraf. Het proces verloopt echter veel sneller, zooals blijkt uit tabel XX. Voor ieder van deze waarnemingen werd uitgegaan van een dun blaadje droge gelatine van dezelfde afmetingen; van tijd tot tijd werd een weinig geschud om de menging te bevorderen en als duur van het oplossen werd aangenomen de tijd, die moest verloopen voor alle gelatinevlokjes verdwenen waren.

TABEL XX.

Invloed van de temperatuur op de snelheid waarmee 100 mg. gelatine in water oplost.

| Temp. | Duur van het oplossen |
|---|---|
| 30$^0$ | $<$ 24 uur |
| 35$^0$ | 2$^1/_2$ " |
| 40$^0$ | 13 minuten |
| 50$^0$ | ± 2 " |
| 70$^0$ | ± 2 " |

A. Müller [1]) vestigde er de aandacht op, dat gelatine door alle zwellingsstadia continu van den gel- in den soltoestand overgaat en dat de zwelling het eerste stadium van het oplossingsproces is. Er heeft hier blijkbaar een indringen van water plaats tusschen gelatinedeeltjes, die oorspronkelijk onderling samenhangen, maar wier verband later verloren gaat. Op

[1]) A. Müller, Alg. Chem. d. Koll. bl. 110, Leipzig 1907.

grond hiervan moet men het er voor houden, dat met de woorden zwelling en oplossing twee gedeelten van *hetzelfde* proces worden aangeduid.

Bij geen der temperaturen, die in tabel XX zijn opgenomen, kan worden aangegeven op welk oogenblik de zwelling ten einde is. Een blijvende toestand van maximale zwelling treedt niet op. Wij willen nu nagaan, hoe het daarmee bij temperaturen beneden 30⁰ gesteld is.

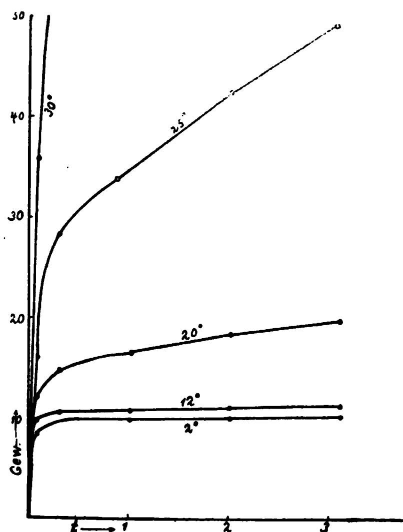



Fig. 19.

Beloop der zwelling bij verschillende temperaturen. Op de ordinaat is aangegeven hoeveel maal het totaal gewicht der gezwollen gel dat der gelatine overtreft; op de abscis de tijd in dagen.

Figuur 19 geeft daarvan een overzicht. Ook hierbij werd de gelatine als dunne, watervrije blaadjes gebruikt. De reeks krommen geeft aan, dat altijd het water in de eerste uren snel in de gelatine dringt, maar dat de snelheid des te kleiner is, naarmate men het proces

bij lagere temperatuur laat verloopen. Na de eerste uren begint de zwelling langzamer te gaan, maar van af het einde van den eersten of tweeden dag blijft de snelheid vrij wel gelijk; alleen wanneer de waarneming langen tijd wordt voortgezet, is nog een kleine vermindering waarneembaar.

Hofmeister [1]) heeft in zijn vroeger aangehaald onderzoek een aantal zwellingswetten opgesteld, en daaronder noemt hij in de eerste plaats, dat gelatine in water gebracht een eindige hoeveelheid daarvan tot een niet te overschrijden grens, het zwellingsmaximum, opneemt. Bij het zoeken van een formule voor de zwellingssnelheid, die met de waarnemingen overeenstemt, gaat hij van de juistheid van deze eerste zwellingswet uit; hij vindt echter steeds meer of minder groote afwijkingen, die er op wijzen, dat in zijn formule niet alle factoren in aanmerking genomen zijn, die invloed uitoefenen op de snelheid, waarmee het water indringt. Hij dacht aan een storende werking van de elasticiteit der platen, die vooral bij dikke van beteekenis zou zijn.

Wanneer men in figuur 19 de zwellingsisothermen voor 2$^0$ en voor 12$^0$ beziet, verkrijgt men den indruk, dat hier na eenige dagen een eindtoestand is bereikt, die als zwellingsmaximum kan beschouwd worden. Ik heb echter het zwellingsproces bij 12$^0$ gedurende 3 weken van dag tot dag kunnen volgen, en daarbij bleek, dat altijd door water wordt opgenomen, en het schijnt derhalve, dat na 3 weken nog altijd niet een constante toestand bereikt is.

Bij 20$^0$ is van een constanten eindtoestand in nog veel geringere mate sprake. Men kan hier het opnemen van water zoolang volgen, tot de massa uiteen gaat vallen, hetzij geheel, hetzij, zooals gewoonlijk, alleen

---

[1]) Hofmeister, l. c. bl. 104.

aan de oppervlakte. Voor het echter zoover is, moet de gelatine ongeveer een week in water gelegen hebben. Wat men waarneemt, is blijkbaar dezelfde reeks verschijnselen, die reeds voor 30° werd beschreven; het proces verloopt alleen veel langzamer. Van een zwellingsmaximum als eindtoestand kan hier moeilijk sprake zijn, tenzij men de ten slotte bereikte sol als zoodanig zou willen beschouwen; daardoor zou het begrip echter vervagen.

Het verband tusschen het gedrag van gelatine in water van verschillende temperaturen, wordt duidelijk, wanneer men aanneemt, dat het ook bij 10° ten slotte na een zeer lang tijdsverloop zoover zal komen, dat een gelijkmatige menging van gelatine en water is opgetreden. De temperatuur heeft dan in zooverre geen invloed, dat als eindtoestand in alle gevallen een sol optreedt; haar invloed bepaalt zich voornamelijk tot de snelheid, waarmee die eindtoestand bereikt wordt. Bij 70° en 50° is zij zoo groot, dat enkele minuten voor de oplossing reeds voldoende zijn; bij 40° duurt het reeds wat langer. Bij 30° is er een geheele dag voor noodig, bij 20° eenige weken en bij 10° en 2° wordt de snelheid zoo gering, dat zij bijna aan de waarneming ontsnapt en men bij oppervlakkige beschouwing den indruk krijgt, dat een constante toestand optreedt.

Over het algemeen wordt bij gels werkelijk een zwellingsmaximum gevonden; daarvoor leveren de gels, die het dierlijk organisme samenstellen, het bewijs. Het gedrag van de gelatine moet dus wel als een uitzondering beschouwd worden. Niettemin is er veel voor te zeggen, om de gelatine toch tot de beperkt zwelbare stoffen te rekenen en daarmee onder alle omstandigheden het bestaan van een zwellingsmaximum voor haar aan te nemen. Daarvoor pleiten zoowel de vorm van de in figuur 19 gegeven zwellingsisothermen,

als het beloop van de zwelling in waterdamp. *De eigenaardigheid van de gelatinegel is niet zoo zeer, dat het maximum ontbreekt, als wel, dat het niet een stabielen toestand voorstelt.* Men moet aannemen, dat ten gevolge van oorzaken, die in de volgende §§ nader zullen worden onderzocht, de gelatine in een zwellende gel voortdurend een verandering ondergaat, en wanneer het zwellingsmaximum door den toestand der gelatine in verband met de temperatuur is bepaald, moet het zich ook tegelijk met dien toestand veranderen.

Wanneer men in figuur 19 dus ziet, dat aanvankelijk bij alle temperaturen water met groote snelheid in de gel indringt, kan men dit beschouwen als een gevolg van de neiging, die een waterarme gel heeft om meer water op te nemen. Na eenige dagen blijkt echter niet zoozeer een neiging te bestaan een constanten toestand te bereiken, als wel tot een constante zwellingssnelheid te naderen. *De invloed van de temperatuur op de zwelling kan in verband hiermee tweeledig gedacht worden; ten eerste bepaalt zij hoeveel water in het zwellingsmaximum bij een gegeven toestand der gelatine opgenomen kan worden, in de tweede plaats hangt van haar af de snelheid, waarmee het zwellingsmaximum verandert en een verder binnendringen van water mogelijk wordt.*

## § 27.

### *Zwelling van gels van verschillende concentratie.*

Niet alleen een watervrije gelatinegel, maar ook waterhoudende nemen in gewicht toe, als zij in water gebracht worden. (Zie b.v. v. Schroeder[1])). Dit werd nagegaan aan een aantal blokjes gelatinegel van

[1]) Von Schroeder, Zs. Physik. Chem. **45**, 110, (1903).

verschillende concentratie. Om gels te verkrijgen, die veel gelatine bevatten, werd de boven zwavelzuur gedroogde en gewogen gelatine in een exsiccator boven water gebracht. Dan werd zooveel water opgenomen, dat een gel met ongeveer 80 % gelatine werd verkregen. Deze werd op 70° verwarmd en werd daarbij vloeibaar; er kon dan eventueel de noodige hoeveelheid water worden toegevoegd en wanneer een gelijkmatige menging opgetreden was, werd de sol in een vorm gegoten en afgekoeld, waarbij zij gelatineerde. De blokjes, die op deze wijze verkregen werden, hadden alle dezelfde afmetingen; zij waren 33 m.M. lang, 7 m.M. breed en 4 m.M. dik. Die gelijkheid is een voorwaarde om de vergelijking der verschillende zwellingskrommen mogelijk te maken. (Zie hierover § 28.) De grootste concentratie, die deze blokjes konden hebben was 80 %; bevat een gel nog meer gelatine (b.v. 90 %, door kortdurende zwelling in damp verkregen), dan wordt zij beneden 100° niet vloeibaar en is het dus niet mogelijk ze in den vorm te brengen.

Zoowel bij 10° als bij 20° werd het beloop der zwelling onderzocht voor gels, die resp. 80 %, 50 %, 20 % en 10 % gelatine bevatten. Daar het opgenomen water, en dit geldt voornamelijk voor de eerste dagen, niet gelijkmatig over de geheele gel verdeeld is, heeft het geen zin, uit de gewichtsbepalingen de bereikte concentratie te berekenen. Daarom is alleen berekend, evenals bij de in § 4 meegedeelde proeven, hoeveel water telkens aanwezig was in verhouding tot de gelatine, waarbij de hoeveelheid gelatine steeds als eenheid is aangenomen.

In figuur 20 zijn de resultaten van de bepalingen samengebracht. Men kan hier weer gemakkelijk in het zwellingsproces twee phasen onderscheiden, in de eerste plaats een phase, die hoogstens een of twee dagen duurt, waarin veel water met allengs vermin-

derende snelheid binnendringt, en verder de tweede phase, die een onbepaalden tijd aanhoudt en door een veel geringere, bijna constant blijvende snelheid gekenmerkt is. Het blijkt dat de absolute hoeveelheid water

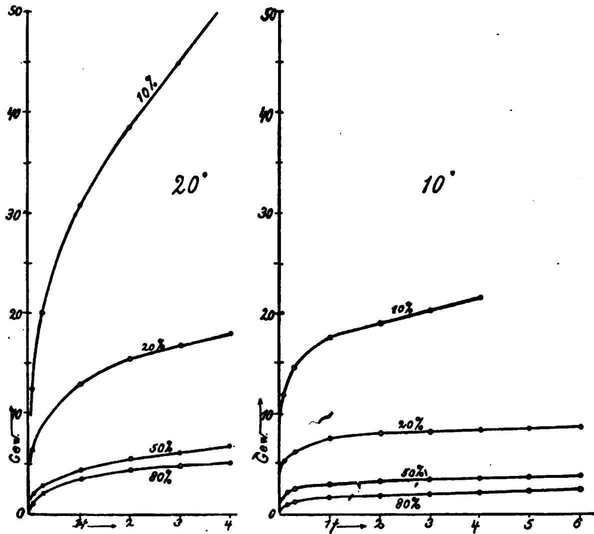



Fig. 20.
Zwelling van gels van verschillende concentratie bij 20° en bij 10°.

die in de eerste phase opgenomen wordt, grooter is, naarmate de gel in den aanvang reeds meer water bevatte en dat de verhoudingen, die tusschen de gels in de tweede phase bestaan, met die in de eerste overeenkomen. Alleen bij de 80 % en de 50 % gel bij 10° wordt de snelheid, waarmee het water binnendringt, na enkele dagen uiterst gering. Bij de 20 % en de 10 % gel blijft zij steeds duidelijk waarneembaar. Bij 20° wordt door geen enkele gel een constante toestand bereikt.

Als extreem geval kan de in § 24 vermelde proef hier aangehaald worden, waar een juist gegelatineerde

$^1/_2$ % oplossing met water werd gemengd; in de hierbij gevormde gelbrokjes kon zooveel water opgenomen worden, dat de samenhang geheel verloren ging en een homogene sol ontstond.

In figuur 20 blijkt, dat een 80 % gel, die na 2 dagen in water van 20° te zijn geweest, zooveel water bevat, dat het totale gewicht dat der gelatine 4 × overtreft, in de zeer langzaam verloopende periode is ingetreden. Daarnaast vindt men een kromme, die de zwelling voorstelt van een gel, die in den aanvang reeds uit 4 × zooveel water als gelatine bestond en wier gewicht na 2 dagen het 15-voudige van dat der gelatine bedraagt. *Het is dus mogelijk, dat een gel met een bepaald watergehalte in water bijna niet meer zwelt, terwijl in een ander geval bij diezelfde concentratie een groote hoeveelheid water nog kan worden opgenomen.* Voor dat verschillend gedrag moet de toestand van de gelatine aansprakelijk gesteld worden en men kan hierin een nieuw bewijs zien, dat die toestand niet op ieder oogenblik door de verhouding tusschen gelatine en water bepaald wordt. De gels, die nog zwellen kunnen, zijn verkregen door afkoeling van een sol met dezelfde samenstelling, terwijl in de niet meer zwellende die samenstelling door indringen van water in een meer geconcentreerde gel is bereikt. Deze laatste toestand kan in den eersten worden overgevoerd, door de gel uit het water te nemen en te verwarmen; na afkoeling heeft zij dan het vermogen verkregen weer snel water op te nemen.

## § 28.

### *Invloed van de afmetingen der gel op de zwelling.*

Hofmeister heeft de aandacht gevestigd op de beteekenis, die de afmetingen der zwellende gel voor het

beloop van de zwelling hebben. Daar hij zich voorstelde, dat de eindtoestand van platen van verschillende dikte dezelfde is, onderzocht hij speciaal op welke wijze die eindtoestand bereikt wordt. Hij vond, dat dunne platen sneller water opnemen dan dikke, en kwam op grond daarvan tot de opvatting, dat voor het bereiken van het zwellingsmaximum slechts daarom eenige tijd noodig is, omdat het water zoo langzaam in de gel indringt; wanneer men de gelatineplaat maar oneindig dun kon nemen, zou de eindtoestand oogenblikkelijk bereikt worden. Ook Wo. Ostwald [1]) heeft op den invloed van de dikte der platen de aandacht gevestigd.

Men kan bij blokjes, die veel dikker zijn, dan de door Hofmeister gebruikte, nog duidelijk zien, dat het beloop van de zwelling van de dikte afhangt. Ik heb b.v. eenige blokjes vergeleken, die bereid waren door een 50 % oplossing te laten gelatineeren. Zij waren alle 33 m.M. lang en 7 m.M. breed, maar hadden een dikte resp. van $1/2$, 1 en 4 m.M. Het beloop der zwelling werd onderzocht bij 10° en bij 20°; in figuur 21

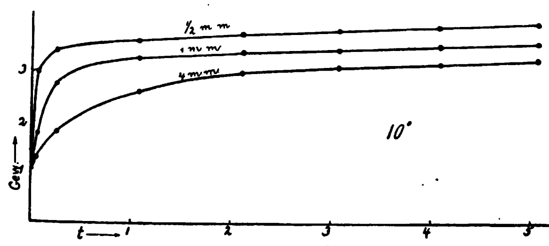



Fig. 21. [2])

Zwelling van blokjes 50 % gel van verschillende dikte bij 10°.

---

[1]) Wo. Ostwald, Pfl. Arch. **108**, 565, (1906).

[2]) In fig. 21 is bij vergissing het totaal gewicht der gel niet juist aangegeven. Op de ordinaat moeten de getallen 1, 2 en 3 vervangen worden door resp. 2, 3 en 4.

en 22 vindt men de curven, die de resultaten voorstellen. De beide perioden der zwelling zijn in alle duidelijk te onderscheiden. Zij gaan geleidelijk in elkaar over, zoodat een scherpe onderscheiding niet te maken is. De grens is betrekkelijk het sterkst uitgesproken

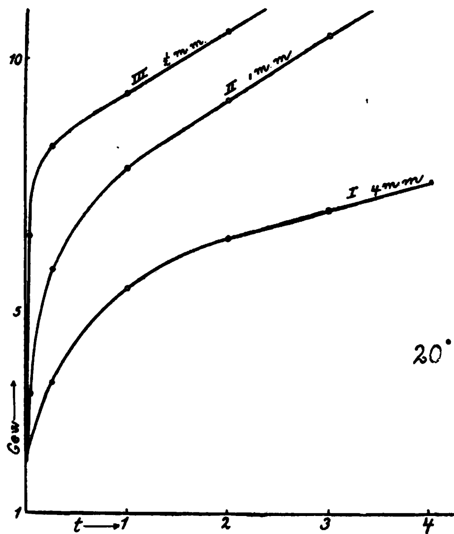



Fig. 22.

Zwelling van blokjes 50 % gel van verschillende dikte bij 10°.

bij de dunste blokjes; bij de dikkere is zij minder gemakkelijk aan te geven. Toch is het duidelijk, dat de onderlinge verschillen zich voornamelijk tot de eerste periode bepalen. In de sterkere helling der lijnen, die op de zwelling bij 20° betrekking hebben, herkent men den invloed van de hoogere temperatuur, die in § 26 is beschreven.

De verschillen, die men in de eerste periode aantreft, zijn bij 10° en 20° principieel dezelfde. Zij zijn

van tweeërlei aard; zij betreffen ten eerste de snelheid, waarmee water in de gel binnendringt, en die het grootst is bij de dunne blokjes. Daarmee hangt samen, dat de duur van de eerste periode verschillend is; men ziet uit de figuren, dat zij bij de blokjes van $^1/_2$ m.M. na 12 uur ten einde is, bij die van 1 m.M. ongeveer 1 dag aanhoudt, terwijl bij de dikke de duur op 2 dagen gesteld kan worden. In de tweede plaats bereikt een dunne gel in de eerste periode een grooteren waterrijkdom dan een dikke.

Het eerste dezer beide punten laat zich gemakkelijk verklaren, wanneer men aanneemt, dat de grootere oppervlakte met betrekking tot de geringe afmeting het indringen van water gemakkelijker maakt. Dat de samenstelling van een zwellende gel van plaats tot plaats wisselt, volgt uit de waarneming van Mathiessen en Schwarz [1]; zij vonden dat de brekingsindex van de periferie naar het centrum toeneemt en leidden daaruit af, dat de buitenste lagen relatief het meeste water bevatten. Ook de vormverandering, die een gel bij de zwelling ondergaat, wijst in dezelfde richting. Terwijl alle oppervlakken van het blokje aanvankelijk volkomen vlak en de hoeken recht zijn, fig. 23 (A) verkrijgen zij tijdens de zwelling een uitholling (B) zoodat zij elkaar onder scherpe hoeken snijden. Op den duur gaat deze vorm echter verloren, en wanneer de gel zich in de tweede periode van het zwellingsproces bevindt is de oorspronkelijke vorm weer bijna geheel teruggekomen (C). Ongetwijfeld berusten deze veranderingen op een ongelijk watergehalte der verschillende lagen.

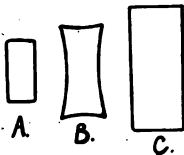


Fig. 23.

Ofschoon het dus waarschijnlijk is, dat de dikte

[1]) Geciteerd naar Hofmeister, l. c.

invloed heeft op de snelheid, waarmee water in de gel binnendringt, kan men niet goed aannemen, dat het verschil tusschen de toestanden, die aan het eind van de eerste periode bereikt zijn, ook daarmee direct samenhangt. De terugkeer van den regelmatigen vorm wijst er op, dat door het geheele blokje heen vrijwel dezelfde samenstelling bestaat. De grootere waterrijkdom der dunne blokjes moet dus wel op een verschil in den inwendigen toestand der gelatine berusten; d. w. z. wanneer gels, waarin oorspronkelijk die toestand dezelfde is, doch die niet dezelfde dikte hebben, in water zwellen, bereiken zij zwellingsmaxima, waarin die toestand niet meer overeenstemt. Daar er geen reden is om aan te nemen, dat een verandering tijdens de zwelling alleen tot stand komt, wanneer de gel geringe afmetingen heeft, komt men tot de gevolgtrekking, *dat de gelatine in de eerste periode der zwelling altijd een wijziging ondergaat,* en wel des te sterker, naarmate het blokje gel dunner is. Men kan dit in verband brengen met de snelheid, waarmee het water indringt, of liever met de hoeveelheid water, waarmee de gelatine in die eerste periode in het geheele blokje in aanraking komt.

Deze overwegingen maken het duidelijk, dat men niet een nauw verband moet zoeken tusschen het zwellingsmaximum, dat aan het eind der eerste periode bereikt is, en den toestand der gelatine waarvan men is uitgegaan; men kan op deze wijze niet vaststellen, hoeveel water een gel van een willekeurig gekozen samenstelling kan opnemen zonder dat de gelatine een verandering ondergaat.

In het beloop der tweede periode kan men eenige kleine verschillen opmerken, die er op berusten, dat de toestanden, die aan het eind van de eerste periode bereikt worden, niet met elkaar overeenstemmen. Daar, waar het meeste water opgenomen is, heeft ook de verdere

zwelling het snelst plaats; dat is vooral bij 20° duidelijk waar te nemen.

## § 29.

### *Zwelling van een gel in een sol.*

De voorstelling, dat bij de gelatine de zwellings-maxima slechts intermediaire evenwichten zijn, doet ons verwachten, dat tusschen twee stelsels, die beide uit gelatine en water, maar in verschillende verhoudingen, bestaan, pas evenwicht zal zijn ingetreden, wanneer beide componenten door het geheele stelsel gelijkmatig met elkaar gemengd zijn. In tabel XXI vindt men voor 10° het zwellingsbeloop aangegeven voor een 20 % gel, die in een reeks sols van verschillende concentratie geplaatst is.

TABEL XXI.

Zwelling van een 20 % gel in sols van verschillende concentratie bij 10°. De getallen stellen voor hoeveel maal het gewicht der gel dat der gelatine overtreft.

| | in water | in 1/10 % sol | in 1/4 % sol |
|---|---|---|---|
| aanvang | 5.— | 5.— | 5.— |
| na 1/2 uur | 5.39 | 5.29 | 5.38 |
| na 7 uur | 6.58 | 6.57 | 6.57 |
| na 1 dag | 7.58 | 7.57 | 7.57 |
| na 2 dagen | 7.90 | 7.98 | 7.97 |
| na 3 dagen | (8.07) | 8.45 | 8.39 |

Uit deze reeks en een andere, die bij 20° onderzocht werd, kan men afleiden dat het vrijwel onverschillig

is of de gel zich naast water of naast een gelatinesol bevindt. Dit is zelfs zoo sterk, dat in het geval, waar bij 20° de gel in een 1 % oplossing werd gebracht, de zwelling geen merkbare vertraging ondervond ten opzichte van de andere waarnemingen, niettegenstaande die oplossing volkomen gegelatineerd was.

## § 30.

*Beteekenis van den ouderdom van de gel.*

Wanneer men bedenkt, dat de eigenschappen van een versch gegelatineerde gel, die bij constante temperatuur bewaard wordt, op den duur veranderen, kan het niet verwonderen, dat ook de zwellingskromme een invloed daarvan ondervindt. Het maakt in het algemeen een groot verschil of men een gel terstond nadat zij door het gelatineeren van een sol is gevormd, in water brengt of dat men dat eenige dagen later doet. In figuur 24 kan men zien, hoe een 20 % gel zich in dit opzicht gedraagt; een aantal gelijke blokjes werden bij 10° geplaatst en hetzij direct, hetzij na eenige dagen bij die temperatuur in water gebracht. Een tweede reeks (figuur 25) werd bij 20° bewaard, waarna de zwelling ook bij 20° plaats had. Deze reeks strekt zich over slechts enkele dagen uit, daar herhaaldelijk storing door mikroben optrad.

De algemeene gedaante der zwellingskromme is bij een versche gel niet anders, dan bij een die eenige dagen oud is; het verschil bepaalt zich tot de eerste phase, in de tweede gaat de zwelling altijd even snel. Het is duidelijk, dat de snelheid, waarmee water opgenomen wordt, afneemt, wanneer de gel ouder wordt; de grootste verandering is na de eerste 24 uur afge-

loopen, maar ook gedurende de volgende dagen gaat de vermindering van het zwellingsvermogen voort.

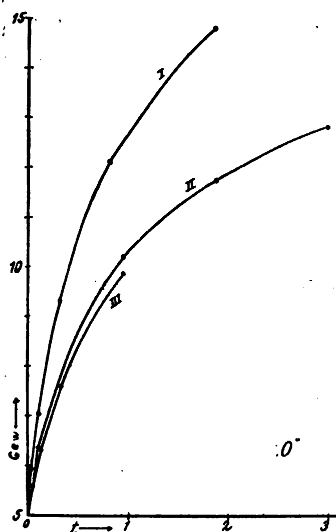



Fig. 24.

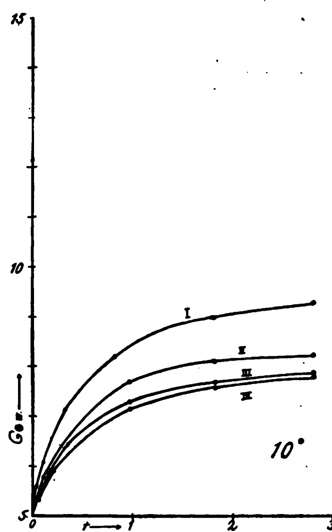



Fig. 25.

Fig. 24 en 25.
Invloed van den ouderdom der gels (20 %) op de zwelling.
Bewaren en zwellen bij **dezelfde** temperatuur.

| | | |
|---|---|---|
| In fig. 24. | Bewaard bij 20° | Zwelling bij 20° |
| I. | versch gegelatineerd | 3 dagen. |
| II. | 1 dag na de gelatineering | |
| III. | 3 dagen na de gelatineering | |
| In fig. 25. | Bewaard bij 10° | Zwelling bij 10° |
| I. | versch gegelatineerd | 3 dagen. |
| II. | 1 dag na de gelatineering | |
| III. | 3 dagen na de gelatineering | |
| IV. | 1 week na de gelatineering | |

Uit deze beide reeksen kan men de noodzakelijkheid leeren kennen van een maatregel, die bij het verder onderzoek steeds toegepast werd. Om vergelijkbare resultaten te verkrijgen, is het wenschelijk uit te gaan

van een aantal gelblokjes, die zich zooveel mogelijk alle in denzelfden toestand bevinden. Onderzoekt men ze korten tijd na hun gelatineering, dan loopt men groote kans dat er geen twee zijn, die met elkaar overeenstemmen. Een periode van 24 uur is echter voldoende om al deze verschillen tot geringe afmeting terug te brengen; daarom werd regelmatig een dergelijken tijd gewacht, voordat de gels voor een proef dienden.

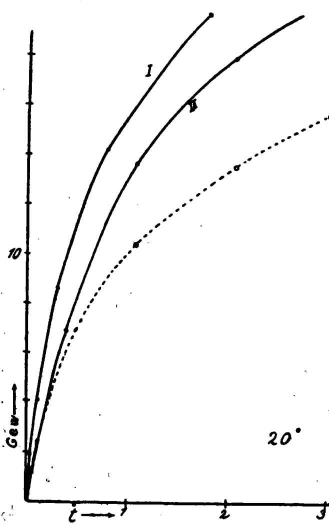



Fig. 26.

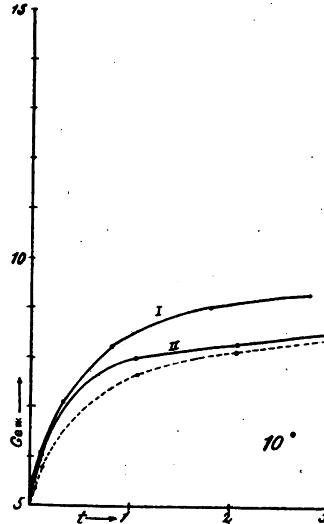



Fig. 27.

Fig. 26 en 27.

Invloed van den ouderdom der gels (20 %) op de zwelling.

Bewaren en zwellen bij **verschillende** temperatuur.

| | | |
|---|---|---|
| In fig. 26. | Bewaard voor de zwelling | Zwelling bij 20°. |
| | I. versch gegelatineerd. | 3 dagen. |
| | II. 1 dag bij 10°. | |
| | Stippellijn 1 dag bij 20°. | |
| In fig. 27. | Bewaard voor de zwelling | Zwelling bij 10°. |
| | I. versch gegelatineerd | 3 dagen. |
| | II. 1 dag bij 20°. | |
| | Stippellijn 1 dag bij 10°. | |

Er komt een merkwaardige betrekking aan den dag, wanneer men gels laat zwellen bij een andere temperatuur, als waarbij zij bewaard werden. Figuur 26 stelt in staat een vergelijking te maken tusschen de zwelling bij 20° van een versch gegelatineerde gel, van een gel, die 1 dag bij 20° bewaard is, en van een, die 1 dag bij 10° is gehouden; figuur 27 heeft betrekking op de resultaten, die men verkrijgt, als drie gels met dezelfde voorgeschiedenis in water van 10° worden gebracht.

Beschouwt men eerst figuur 26, dan ziet men, dat het proces bij oude gels minder snel verloopt als bij een versch gegelatineerde gel; bij de op 10° bewaarde wijkt het beloop echter daarvan niet zooveel af, als bij de andere, zoodat men den indruk krijgt, dat de toestand van de gelatine door een verblijf bij 10° minder verandert als bij 20°.

Figuur 27 toont aan, dat ook de zwelling bij 10° minder snel gaat, wanneer de gels eenige dagen oud zijn; aan de bij 20° bewaarde is dat echter minder te merken, dan aan de andere, die even lang bij 10° is geweest, en daaruit zal men afleiden, dat de toestand der gelatine bij 10° sterker verandert dan bij 20°.

Het blijkt niet zoo eenvoudig te zijn uit te maken, bij welke temperatuur de grootste wijziging in een gel optreedt, want de resultaten schijnen volkomen met elkaar in strijd. Voorloopig moeten wij hier volstaan met de feiten te vermelden; het blijkt, *dat men niet hetzelfde kriterium op een gel toepast, wanneer men haar toestand naar het beloop der zwelling bij 20° beoordeelt, en wanneer men de bij 10° verkregen kromme als maatstaf neemt.* Zie verder § 42.

## § 31.

### *Veranderingen in een gezwollen gel buiten water.*

Evenmin als een gel, die door afkoeling van een sol van gelijke concentratie is ontstaan, terstond een blijvenden toestand bereikt, blijft een gel, die door isotherme zwelling haar watergehalte veranderd heeft, onveranderd, wanneer de zwelling onderbroken wordt en zij verder bij dezelfde temperatuur buiten water bewaard wordt. Er zijn verscheiden oorzaken denkbaar, die een wijziging kunnen teweeg brengen. Wanneer de zwelling onderbroken wordt op een oogenblik, dat de samenstelling in de gel van plaats tot plaats verandert, zal

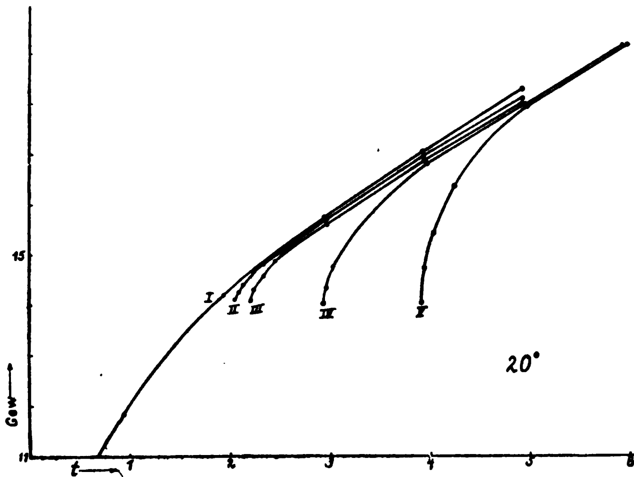



Fig. 28.

Verandering van het zwellingsvermogen in 20 % gels, die buiten water bewaard worden, bij **dezelfde** temperatuur, als waarbij de zwelling plaats heeft.

| Zwelling bij 20° | Buiten water bij 20° | Zwelling bij 20° |
|---|---|---|
| 2 dagen. | I. 0 uur<br>II. 2 uur<br>III. 6 uur<br>IV. 1 dag.<br>V. 2 dagen. | 3 dagen. |

er een neiging moeten bestaan tot een gelijke verdeeling van gelatine en water door het geheele blokje te komen. Heeft de zwelling 24 uur of langer geduurd, dan zijn de plaatselijke concentratieverschillen vrijwel verdwenen, zoodat deze invloed zich slechts in geringe mate zal doen gelden.

Dat in een gezwollen gel, die uit het water is genomen, veranderingen optreden, blijkt uit de wijze, waarop de zwelling doorgaat, wanneer de gel na eenigen tijd weer in water teruggebracht wordt. Als de toestand dezelfde gebleven was, zou de dan verkregen zwellings-isotherme zich zonder richtingsverandering bij de eerste moeten aansluiten. Dit is nooit het geval; de zwelling gaat altijd veel sneller dan in de periode, die aan de onderbreking onmiddellijk voorafging. Ik heb dit kunnen constateeren in een reeks proeven, die bij 20° werden uitgevoerd en eveneens bij een aantal gels, die bij 10° werden onderzocht. Een overzicht van een dergelijke serie vindt men in figuur 28 en 29.

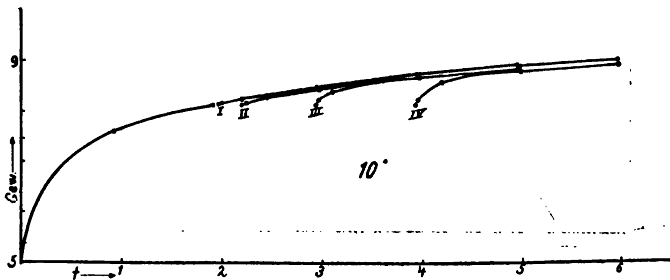



Fig. 29.

Verandering van het zwellingsvermogen in 20% gels, die buiten water bewaard worden, bij **dezelfde** temperatuur, als waarbij de zwelling plaats heeft.

| Zwelling bij 10° | Buiten water bij 10° | Zwelling bij 10° |
|---|---|---|
| 2 dagen. | I. 2 uur.<br>II. 6 uur.<br>III. 1 dag.<br>IV. 2 dagen. | 3 dagen. |

Voor fig. 28 werden een aantal gels gebruikt, die door afkoeling van een 20 % sol verkregen waren. Toen ze een dag oud waren, werden zij in water gebracht en gedurende 2 dagen bij 20° geplaatst. De lijn I stelt het laatste gedeelte van het beloop dier zwelling voor en tevens de wijze, waarop de zwelling doorging bij een der blokjes, waarbij zij niet onderbroken werd. De anderen werden uit het water genomen, maar toch bij 20° gehouden; na resp. 2, 6, 24 en 48 uur werden ze weer in water gebracht en het beloop der zwelling opnieuw gevolgd. Aanvankelijk namen zij alle sneller water op dan het reepje, waarvan de zwelling niet was onderbroken en wel was het verschil des te grooter, naarmate het verblijf buiten water langer geduurd had. Op den duur komen echter alle weer in een periode, waarin de vrijwel constante zwellingssnelheid hersteld is, en bij alle gels overeenstemt. Dit is bij de blokjes, die slechts korten tijd buiten water geweest waren, reeds na eenige uren het geval, bij alle is echter na 24 uur deze periode ingetreden. Hun watergehalte stemt dan ook vrij volkomen overeen.

Fig. 29 toont aan dat men bij 10° dezelfde verschijnselen waarneemt. *Deze en dergelijke series leveren het bewijs, dat een gel, die door zwelling haar samenstelling heeft veranderd, zich niet in een constanten toestand bevindt.* Wanneer men de vermeerdering der zwellingssnelheid als maatstaf neemt voor de verandering, die de gel ondergaat, blijkt, dat zij in de eerste uren nadat de zwelling onderbroken is het grootst is, en dat zij langzamerhand vermindert: na twee dagen is echter nog niet het eind der veranderingen bereikt.

Het kan niet een toevallige uitkomst zijn, dat alle gels, onverschillig hoe lang bij haar de onderbreking geduurd heeft, aan het einde der waarneming ongeveer denzelfden toestand bereikt hebben, zoowel ten opzichte

van het watergehalte, als voor zoover de zwellings snelheid betreft. De verschillen, die door den ongelijken duur van het verblijf buiten water ontstaan, worden door een sneller indringen van water volkomen gecompenseerd. *Dit wijst er op, dat de verandering in den inwendigen toestand, die buiten water optreedt, overeenstemt met die, welke optreedt, wanneer de gel in water blijft.*

## § 32.

### *Verandering van een gezwollen gel buiten water. (Vervolg.)*

Figuur 30 en 31 geven een overzicht van de resultaten die verkregen zijn in twee reeksen proeven, waarvan het doel was na te gaan, welke veranderingen optreden in gels, die na het onderbreken van de zwelling op een andere temperatuur worden gebracht. Bij de reeks, waarop figuur 30 betrekking heeft, had de zwelling bij 20° plaats en werden de gels, nadat deze twee dagen geduurd had, uit het water genomen, op 10° afgekoeld en bij deze temperatuur 2—48 uur bewaard. In de andere reeks (fig. 31) was de zwellingstemperatuur 10° en bleef de gel buiten water bij 20°. Beide reeksen werden met 20 % gels verricht.

De veranderingen werden weer beoordeeld naar de wijze, waarop de zwelling verder gaat, wanneer de gel weer bij de temperatuur, waarbij oorspronkelijk de zwelling plaats had, in het water wordt gebracht. Altijd blijkt de gel tijdens de onderbreking zoodanig veranderd te zijn, dat het water sneller kan indringen, evenals in § 31 beschreven is voor de daar gevolgde behandeling. De verschillen tusschen beide reeksen zijn dan ook meer van quantitatieven aard. In figuur 30 ziet men, dat de verandering, die een bij 20° gezwollen gel buiten water bij 10° ondergaat, niet zeer

omvangrijk wordt; er is dan ook hier geen sprake van, dat gels, waarbij de zwelling langen tijd onderbroken is, door de toegenomen zwellingssnelheid zich

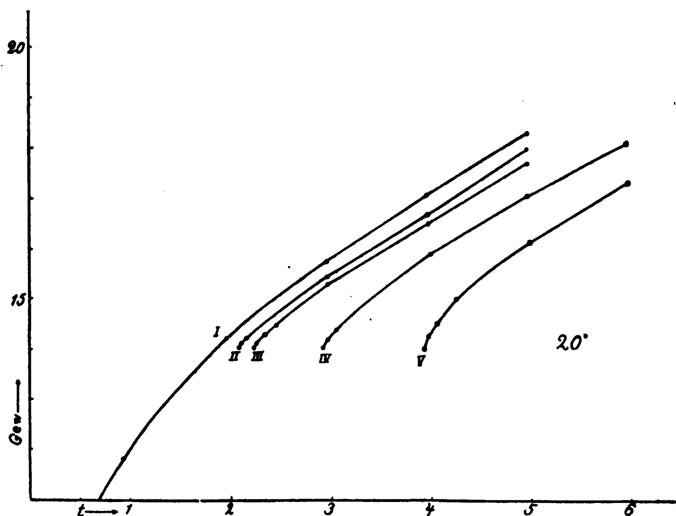



Fig. 30.

Verandering van het zwellingsvermogen in 20 % gels, die buiten water bewaard worden, bij een **lagere** temperatuur, als waarbij de zwelling plaats heeft.

| Zwelling bij 20° | Buiten water bij 10° | Zwelling bij 20° |
|---|---|---|
| 2 dagen. | I. 0 uur.<br>II. 2 uur.<br>III. 6 uur.<br>IV. 1 dag.<br>V. 2 dagen. | 3 dagen. |

ten slotte in denzelfden toestand bevinden, als wanneer die onderbreking niet had plaats gehad; zij blijven steeds waterarmer. Daar de richting van de verschillende zwellingsisothermen bij de geringe verschillen in watergehalte uitsluitend van de temperatuur afhangt, worden zij door een aantal evenwijdige lijnen voorgesteld.

Voor de tweede reeks werden ook 20 % gels gebruikt, die alle eerst twee dagen bij 10° zwollen, toen

een tijd, die van 15 minuten tot 24 uur wisselde, buiten water op 20° gehouden werden, waarna de zwelling weer bij 10° werd voortgezet. Wanneer het verblijf buiten water ook maar een kwartier geduurd heeft, is de zwellingssnelheid al grooter geworden dan een verblijf van 2 dagen buiten water bij 10° kon bewerken. Wanneer men de hoogere temperatuur resp.

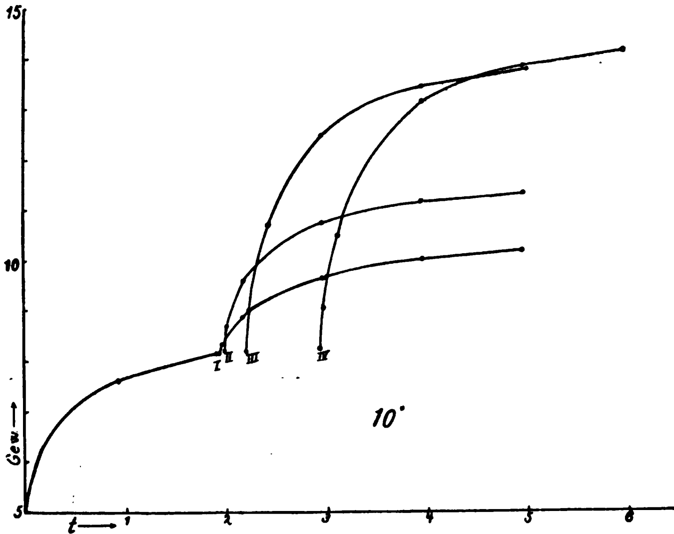



Fig. 31.

Verandering van het zwellingsvermogen in 20% gels, die buiten water bewaard worden, bij een **hoogere** temperatuur, als waarbij de zwelling plaats heeft.

| Zwelling bij 10° | Buiten water bij 20° | Zwelling bij 10° |
|---|---|---|
| 2 dagen. | I. 15 minuten.<br>II. 2 uur.<br>III. 6 uur.<br>IV. 1 dag. | 3 dagen. |

2, 6 en 24 uur laat inwerken, wordt haar invloed nog veel duidelijker. Het is natuurlijk uitsluitend de eerste zwellingsphase, die een ander beloop krijgt; in de tweede phase keert altijd de voor 10° karakteristieke zwellingssnelheid terug.

## § 33.

### *Zwelling achtereenvolgens bij verschillende temperaturen.*

Tot nu toe bleek regelmatig, dat de zwelling bij 20⁰ sneller gaat en dat meer water opgenomen wordt dan bij 10⁰. Men zou derhalve verwachten, dat een blokje gelatinegel, dat bij 10⁰ in water heeft gelegen, veel meer water gaat opnemen, wanneer het in water van 20⁰ overgebracht wordt, en omgekeerd, dat wanneer de zwelling eenige dagen bij 20⁰ heeft plaats gehad, door een verlaging van de temperatuur tot 10⁰ een verlies van water, of wanneer de invloed der temperatuur zich bepaalt tot de snelheid, waarmee water wordt opgenomen, een vermindering van de zwellingssnelheid zal optreden.

In werkelijkheid ziet men in den regel juist het omgekeerde geschieden; *wanneer de zwelling bij 10⁰ heeft plaats gehad, heeft een verwarming van het stelsel op 20⁰ ten gevolge, dat de gel water verliest*; *en een blokje gel, dat eerst bij 20⁰ heeft gezwollen, gaat nog veel sneller water opnemen, als de temperatuur tot 10⁰ wordt verminderd.*

Dit eigenaardig gedrag wordt volkomen regelmatig gevonden; maar even regelmatig ziet men, dat na eenige uren de zwellingssnelheid verandert. Daar, waar zij bij verwarming eerst verminderd was, gaat zij toenemen tot zij even groot is, als men gewoonlijk bij 20⁰ vindt en waar zij door afkoeling was toegenomen, wordt zij weldra zoo klein, dat zij nog juist waarneembaar is. Ik kan dus hier reeds er op wijzen, dat door de onregelmatigheden, die kort na de verwarming van een zwellend stelsel optreden niets wordt afgedaan aan den algemeenen regel, dat de zwelling bij hooge temperatuur sneller plaats heeft dan bij lage. De eenige gevolgtrekking, waartoe hier aanleiding bestaat, is dat zich in een gel in onmiddellijke aansluiting aan een

verwarming en een afkoeling eigenaardige veranderingen afspelen, die een wijziging brengen in de hoeveelheid water, die de gel bevatten kan. Tevens kan men vaststellen, dat het waterverlies bij verwarming moet berusten op een bijzonderen toestand, die door de zwelling is ontstaan. Want een gel, die langen tijd bij 10° bewaard is, maar niet daarbij gezwollen heeft, neemt nooit in gewicht af, als zij in water van 20° gebracht wordt, maar begint van het eerste oogenblik af de zwellen.

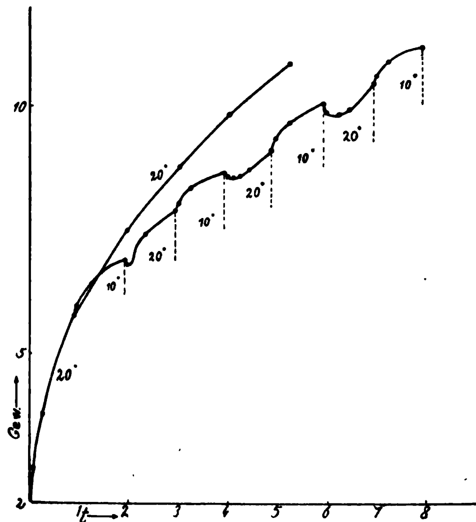



Fig. 32.

Verandering van het watergehalte in een 50 % gel als zij eerst 1 dag in water van 20° ligt, dan 1 dag in water van 10°, dan weer van 20°, enz.
Ter vergelijking is het beloop der zwelling gegeven van de gel, die steeds bij 20° blijft.

Wanneer men een gel achtereenvolgens een dag bij 20°, dan een dag bij 10°, dan weer een dag bij 20° enz. laat zwellen, ziet men zich de beschreven veranderingen telkens herhalen. In figuur 32 is een zeer gecompliceerde kromme geteekend, die aangeeft, welke

veranderingen een 50 % gel bij een dergelijke behandeling ondergaat; met gels van andere concentratie (20 %) worden analoge figuren verkregen. De tweede lijn geeft de zwelling weer van een volkomen gelijk reepje, dat voortdurend bij 20° werd gehouden. Daar door de afkoeling van het stelsel de zwelling versneld wordt, treft men op den tweeden dag een periode aan, waarin de bij 20° zwellende gel bij de afgekoelde achterblijft. Later wordt haar watergehalte wel weer grooter, maar men kan toch in het algemeen wel zeggen, dat de gemiddelde snelheid, waarmee het water indringt, niet veel verminderd wordt, wanneer het stelsel om den anderen dag op een lagere temperatuur gebracht wordt.

Het bleek al spoedig, dat zooals telkens bij de gelatine aan den dag komt, de voorgeschiedenis op het optreden van deze eigenaardige zwellingsverschijnselen een grooten invloed heeft. Ik heb daarom getracht dien invloed nader te leeren kennen, en wil in de volgende §§ trachten ze te analyseeren.

## § 34.

### *Invloed van de voorgeschiedenis op het optreden van waterverlies bij verwarming.*

De verwarming van een gel, die bij 10° gezwollen heeft, heeft niet altijd tot gevolg, dat zij zoo veel water verliest, als in de voorafgaande § werd beschreven. Wanneer men de temperatuur van een gel, die na gelatineering een dag in water van 10° heeft gelegen, tot 20° verhoogt, is er geen sprake van: integendeel zij begint van dat oogenblik af veel sneller in gewicht toe te nemen (figuur 33). Toch schijnt de neiging om water uit te persen niet geheel te ontbreken. Wanneer men deze zwellingsisotherme n.l. nauwkeurig beziet, zal men opmerken, dat haar stijlste gedeelte niet onmid-

dellijk na de verwarming, maar ongeveer twee uur later gevonden wordt, d.w.z. er bestaat een *s*-vormige

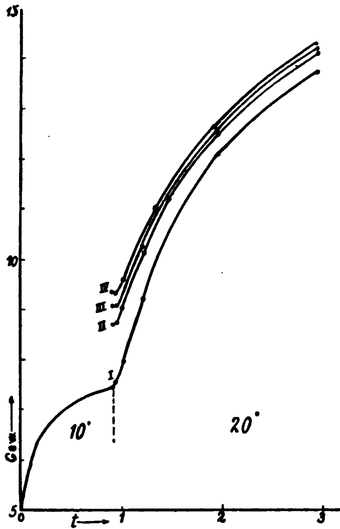



Fig. 33.

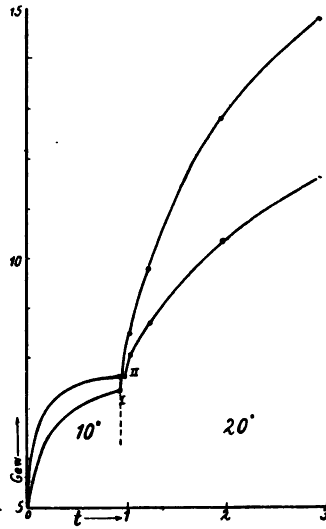



Fig. 34.

Fig. 33. Invloed van den duur der zwelling bij 10° op het resultaat, dat verwarming op 20° tengevolge heeft. 20 % gel.

| Voor de zwelling | Zwelling bij 10° | Zwelling bij 20° |
|---|---|---|
| Na gelatineering 1 dag bewaard bij 10°. | I. 1 dag.<br>II. 1 week.<br>III. 2 weken.<br>IV. 3 weken. | 2 dagen. |

Fig. 34. Invloed van de temperatuur, waarbij een gel voor de zwelling bij 10° bewaard is, op het resultaat, dat verwarming op 20° tengevolge heeft. 20% gel.

| Voor de Zwelling | | Zwelling bij 10° | Zwelling bij 20° |
|---|---|---|---|
| Na gelati-neering | I. 1 dag bij 10°.<br>II. 1 dag bij 20°. | 1 dag. | 2 dagen. |

kromming. Blijkbaar is hier wel een neiging tot uitpersen ontstaan, maar zij is zooveel zwakker dan de gelijktijdig optredende zwellingsversnelling, dat zij op het resultaat der verwarming slechts weinig invloed

heeft. *De zwellingsversnellende invloed van de hoogere temperatuur doet zich reeds van af het oogenblik der verwarming gelden.*

Wanneer de zwelling bij 10° een week geduurd heeft, is de *s*-vorm veel sterker ontwikkeld. In het eerste half uur na de verwarming wordt dan slechts zeer weinig water opgenomen, en pas daarna heeft de versnelling van de zwelling plaats. Wordt een gel onderzocht, die twee of drie weken in water van 10° is geweest, dan worden krommen verkregen, die van de het laatst beschrevene niet veel afwijken; alleen ziet men, dat op de verwarming resp. een periode van gelijkblijvend en van een weinig afnemend watergehalte volgt. Daar het verder beloop der zwelling bij 20° in al deze gevallen volkomen overeenstemt, mag men het er voor houden, dat de versnellende invloed van de verwarming altijd ongeveer even groot is; de verschillende vorm der curven moet daarop berusten, dat de neiging tot uitpersen niet altijd dezelfde is, en het blijkt, dat deze grooter is, naarmate de zwelling langer geduurd heeft.

Dergelijke proeven zijn ook verricht met een 50 % gel. Hierbij neemt men dezelfde bijzonderheden waar; het duurt echter langer voor de uitpersende kracht zoozeer ontwikkeld is, dat zij duidelijk merkbaar wordt. Zoo is bij een 50 % gel, die 3 weken bij 10° gezwollen heeft, nog slechts een zwakke *s*-vorm aangeduid.

Hetzelfde resultaat, dat verwarming heeft bij een gel, die na de gelatineering bij 10° bewaard is en daarna langen tijd in water van 10° heeft gelegen, heeft zij bij een gel, waarbij de zwelling bij 10° slechts een dag geduurd heeft, wanneer zij te voren 24 uur bij 20° gehouden was. In figuur 27 is reeds de zwelling bij 10° van een dergelijke gel voorgesteld; zij gedraagt zich niet zoo heel veel anders, als een versche gel, of een die eenigen tijd bij 10° bewaard is. Zij zwelt wat minder snel,

dan de eerste, en wat sneller dan de laatste, maar het verschil is niet groot. Toch moet haar toestand daarbij een andere zijn, want nauwelijks wordt zij verwarmd, of de zwelling houdt terstond op, en gaat pas na $^{1}/_{2}$ à 1 uur weer voort, waardoor een zwellingsisotherme verkregen wordt (fig. 34 II), die met fig. 33 III overeenstemt.

Terwijl in § 33 is gebleken, dat een voorafgaande zwelling voorwaarde is voor het optreden van waterverlies bij verwarming, blijkt hier, dat twee gels, die op dit punt geheel overeenstemmen, zich toch verschillend gedragen. Het is nu de vraag of het mogelijk is in te zien, waarop dit kan berusten.

Wij weten, dat tusschen den toestand der gels bij het begin der zwelling evengoed een verschil bestaat, als aan het eind; het kan dus haast niet anders of de zwelling zelf moet ook de gevolgen daarvan vertoonen. De hoeveelheid water, die vóór het tijdstip der verwarming binnengedrongen is, kan hier niet uitsluitend den doorslag geven; want terwijl de uitpersing optreedt bij de gel, die voor de zwelling bij 20° bewaard is en meer water heeft opgenomen dan de bij 10° bewaarde, treedt ze niet op bij de gel, die versch in water gebracht werd en die nog meer water heeft opgenomen. Er is echter een verschil op te merken in den algemeenen vorm der zwellingsisothermen. De vooraf bij 20° bewaarde gel zwelt gedurende de eerste uren ongeveer tweemaal zoo snel als de bij 10° bewaarde; maar dat verandert al spoedig; haar zwellingssnelheid neemt veel sterker af, en na verloop van 24 uur is de eerste periode reeds ten einde. Bij de vooraf bij 10° bewaarde gel duurt zij daarentegen als gewoonlijk twee dagen. Het beloop der zwelling bij deze beide gels, die alleen van elkaar afwijken ten opzichte van de voorgeschiedenis, die aan de zwelling bij 10° voorafging, kenmerkt zich door de verschillende mate, waarin na afloop van den

eersten dag het indringen van water geremd wordt. *Die gel, waarin deze remming het sterkst optreedt, vertoont ook het sterkst de eigenschap om bij verwarming water te verliezen.* In § 43 zal een poging worden gedaan deze waarnemingen te verklaren.

## § 35.

### *Invloed van de voorgeschiedenis op het optreden van waterverlies bij verwarming. (Vervolg.)*

De uitpersende invloed van de verwarming is altijd veel grooter dan de zwellingsversnellende, wanneer aan de zwelling bij 10° een zwelling bij 20° is voorafgegaan. Reeds een verblijf van enkele uren in water van 10° is dan voldoende om te bewerken dat door verwarming de gewichtsvermeerdering terstond ophoudt en dat waterverlies er voor in de plaats treedt. Eenvoudige afkoeling van de bij 20° gezwollen gel is niet in staat het verschijnsel te doen optreden (Zie § 32); bij de lage temperatuur moet werkelijk water opgenomen zijn.

Figuur 35 stelt een reeks proeven voor, die verricht werden met een 20 % gel om na te gaan welken invloed bij deze voorgeschiedenis de duur der zwelling bij 10° op het resultaat der verwarming heeft. Een aantal onderling overeenstemmende blokjes gel werd eerst gedurende 24 uur in water van 20° gebracht en daarna werd de temperatuur van het stelsel verlaagd. Wanneer men deze reeds na één uur weer op 20° brengt, treedt een duidelijk gewichtsverlies op, maar een half uur later gaat het watergehalte weer toenemen, zoodat het na 2 uur weer even groot is als op het oogenblik der verwarming. Hoe langer de gel bij 10° is gehouden, des te sterker gewichtsvermindering volgt op de verwarming; de voortgang der zwelling wordt in dezelfde mate vertraagd, zoodat het ten slotte 12 uur duurt,

voor de gel weer evenveel water bevat, als toen zij van 10° op 20° gebracht werd.

In § 34 is er op gewezen, dat bij een 50 % gel bij de daar gevolgde behandeling niet zoo spoedig een neiging tot uitpersing ontstaat als bij een 20 % gel. Wanneer men een 50 % gel op dezelfde wijze behandelt, als hier werd beschreven, komt hetzelfde aan den dag; een

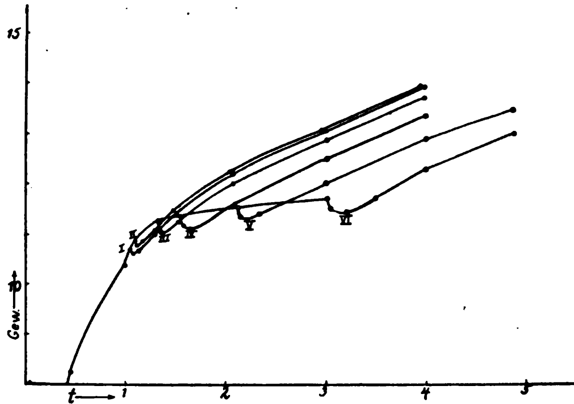



Fig. 35.

Verwarming van 20 % gels, die achtereenvolgens bij 20° en bij 10° gezwollen hebben.

| Zwelling bij 20° | Zwelling bij 10° | Zwelling bij 20° |
|---|---|---|
| | I. 1 uur. | |
| | II. 2 uur. | |
| 1 dag. | III. 6 uur. | 3 dagen. |
| | IV. 12 uur. | |
| | V. 1 dag. | |
| | VI. 2 dagen. | |

zwelling van twee uur bij 10° is slechts in staat een kortdurenden stilstand in het indringen van water te bewerken, na een zesurige blijft die stilstand langer aanhouden en na een 24 urige is een kortdurende periode van uitpersing op te merken.

In figuur 35 blijkt nog, dat de zwelling, als zij weer voortgaat, altijd even snel verloopt en wel ongeveer op dezelfde wijze als het geval zou zijn, wanneer zij niet door de afkoeling op 10⁰ onderbroken was. Men kan dus wel aannemen, dat zij zich dan in een toestand bevindt, die met dien van een continu bij 20⁰ zwellende gel identiek is. De tijd, die vanaf het oogenblik der verwarming moet verloopen om weer in dien toestand te komen, is des te grooter, naarmate de invloed van de lage temperatuur zich over een langere periode heeft uitgestrekt. Wanneer de gel een uur bij 10⁰ is geweest, is ook een uur na de verwarming de toestand bij 20⁰ weer normaal geworden; bij een verblijf van twee uur bij 10⁰, duurt het bij 20⁰ ook ca. twee uur, en bij een verblijf van zes uur bij 10⁰ is er ook een van ca. zes uur bij 20⁰ voor noodig. Na zes uur bij 10⁰ te zijn geweest, heeft de gel in deze reeks een phase van constante zwellingssnelheid bereikt. Daarmee komt overeen, dat het resultaat van een verwarming na 12, 24 en 48 uur telkens hetzelfde is, en dat dan na ca. zes uur de invloed van de afkoeling op het beloop der zwelling verdwenen is.

De in deze en de voorafgaande § medegedeelde proeven geven aan, op welke wijze het uitpersen afhangt van de behandeling, die de gel heeft ondergaan. Als het meer of minder sterk optreedt, wijst dat er op, dat in haar toestand een bepaalde verandering ook in meerdere of mindere mate is tot stand gekomen. Deze verandering verloopt echter onafhankelijk van diegene, welke in § 26 besproken is en waarmee toen het altijd maar voortgaan van de zwelling in verband gebracht werd.

## § 36.

### *Afscheiding van vloeibaar water door gezwollen gels bij verwarming.*

De afscheiding van water bij verwarming van een gezwollen gel komt ook tot stand, wanneer zij zich niet in water bevindt. *De oppervlakte bedekt zich dan weldra met een aantal zeer fijne drupjes, die hoe langer hoe grooter worden, en ten slotte onderling samenvloeien. Wanneer men ze met filtreerpapier verwijdert, blijkt de oppervlakte van de gel volkomen glad te zijn; ook is er niets, dat op een inhomogeniteit in het inwendige van de gel wijst.*

De drupjes water komen onder dezelfde omstandigheden uit de gel te voorschijn, waarin een gel, die zich in vloeistof bevindt, een neiging tot uitpersing heeft. Zoo vindt men het verschijnsel in geringe mate, wanneer men een 20 % gel, die een of meer dagen bij 10° gezwollen heeft, op 20° verwarmt; veel sterker is het, wanneer aan de zwelling bij 10° een 24 urige zwelling bij 20° vooraſging. Na eenige uren houdt het uitpersen op; wanneer men de druppeltjes dan niet van de oppervlakte wegneemt, verdwijnen zij spontaan, doordat zij weer in de gel worden opgenomen.

Worden de gelblokjes na een uur weer in water gebracht, dan is de toestand der gelatine nog niet zoo veranderd, dat de neiging tot uitpersen verdwenen is. Figuur 36 geeft een overzicht van de resultaten, die verkregen werden met een reeks 20 % gels, die eerst een dag bij 20°, toen een dag bij 10° zwollen, daarna uit het water genomen en op 20° verwarmd werden, waarna resp. na 1—24 uur de zwelling bij 20° werd voortgezet. De druppels, die aan de oppervlakte afgescheiden waren, werden verwijderd, zoodat de gels des te meer in gewicht afnamen, naarmate zij langer buiten water bleven. Heeft het verblijf buiten water slechts

een uur geduurd, dan gaat het uitpersen nog voort, nadat de gel weer in water gebracht is; duurt het twee uur, dan blijft het gewicht eenigen tijd hetzelfde; na

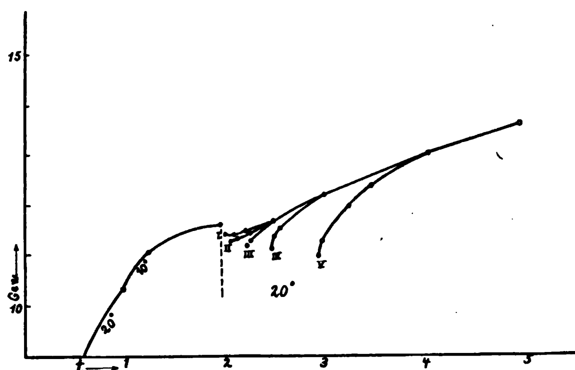



Fig. 36.

Afscheiding van druppels water en verandering van het zwellingsvermogen bij gels, die na zwelling bij 10° buiten water op 20° verwarmd worden.

| Zwelling bij 20° | Zwelling bij 10° | Buiten water bij 20° | Zwelling bij 20° |
|---|---|---|---|
| 1 dag. | 1 dag. | I. 1 uur.<br>II. 2 uur.<br>III. 6 uur.<br>IV. 12 uur.<br>V. 1 dag. | 3 dagen. |

zes uur begint het water langzaam, en na een dag onmiddellijk snel in te dringen. Het resultaat is, dat alle gels ten slotte in denzelfden toestand komen: zij bevatten evenveel water en de verdere zwelling gaat bij alle even snel. De oorzaak voor die overeenstemming tusschen de eindtoestanden is dat zij alle even lang bij de verschillende temperaturen gehouden zijn. Voor de veranderingen in den toestand der gelatine is het dus betrekkelijk onverschillig of de gel na die gecompliceerde voorgeschiedenis in, dan wel buiten water

bewaard wordt; het is in hoofdzaak de voorgeschiedenis, die den aard en den omvang van die veranderingen bepaalt.

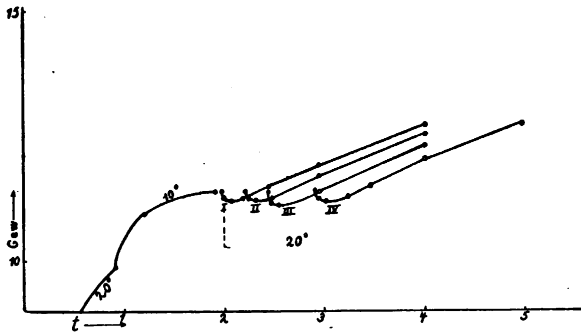



Fig. 37.

Afwezigheid van verandering van gewicht en van zwellingsvermogen bij gels, die na zwelling bij 10° buiten water bij 10° bewaard worden.

| Zwelling bij 20° | Zwelling bij 10° | Buiten water bij 10° | Zwelling bij 20° |
|---|---|---|---|
| 1 dag. | 1 dag. | I. 2 uur.<br>II. 6 uur.<br>III. 12 uur.<br>IV. 1 dag. | 2 dagen. |

Bewaart men een gel, die op dezelfde wijze behandeld is, die dus achtereenvolgens een dag bij 20° en een dag bij 10° heeft gezwollen, daarna buiten water bij 10°, dan treedt er bijna geen verandering in op. *Van een uitpersen van water in drupvorm merkt men niets*, en ook het gewicht van de gel blijft vrij constant. In alle gevallen, ook als het verblijf bij 10° twee dagen geduurd heeft, heeft verwarming waterverlies ten gevolge; de verschillende gels van een dergelijke serie komen nooit zoover, dat zij op hetzelfde oogenblik een gelijke samenstelling hebben (fig. 37).

§ 37.

*Voorwaarden voor het optreden van een sneller verloopende zwelling bij 10⁰ dan bij 20⁰.*

Tegenover de zwellingsvertraging, die de verwarming van een zwellende gel meebrengt, kan men de versnelling stellen, die optreedt, wanneer de temperatuur verlaagd wordt. Ook daarbij heeft men met een summatie van verschillende invloeden te doen. Behalve de verandering der gelatine, die als oorzaak voor den voortgang der zwelling bij constante temperatuur is beschouwd, moet men hier nog een anderen invloed aannemen, die samenhangt met het feit, dat te voren de zwelling bij een hoogere temperatuur plaats gehad heeft. Het is niet gemakkelijk uit te maken in hoever het indringen van water op den eenen en in hoever op den anderen invloed berust; want beide werken in gelijken zin en men beschikt niet over een kriterium om ze te onderscheiden.

Korten tijd reeds nadat een gel, die te voren bij 20⁰ gezwollen heeft in water van 10⁰ gebracht is, wordt een sterke vertraging in de zwelling waargenomen, zoodat na een dag het water weer even langzaam indringt, als men dat bij 10⁰ altijd in de tweede zwellingsperiode ziet. De invloed van de voorafgegane zwelling bij 20⁰ is na hoogstens 24 uur verdwenen, een periode, die een weinig langer is dan die, waarin bij 20⁰ de invloed van een zwelling bij 10⁰ blijft bestaan.

De groote snelheid, waarmee de gel bij 10⁰ water opneemt, berust voor een gedeelte op een verandering, die de hoogere temperatuur in haar tot stand bracht, en voor een ander deel op een eigenschap, die zij verkreeg, omdat zij bij die hooge temperatuur ook gezwollen heeft. In figuur 31 is gebleken, dat de verwarming op 20⁰ buiten water van een bij 10⁰ gezwollen gel ten gevolge heeft, dat na het voortzetten der zwelling bij

10⁰ het water veel sneller kan indringen. Vergelijkt men de daarbij verkregen krommen, met die, welke men bij een gelijke gel verkrijgt, als na het verblijf

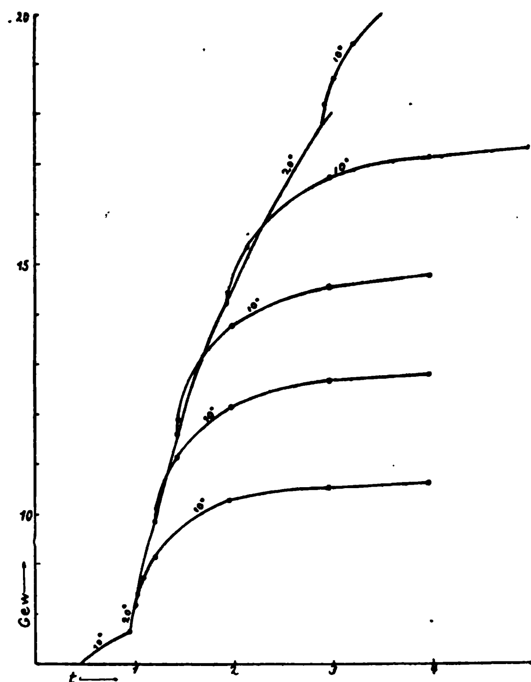


Fig. 38.

Vergelijking van het zwellingsvermogen bij 10° en bij 20° na een voorafgegane zwelling bij 20°. 20 % gels.

| Zwelling bij 10° | Zwelling bij 20° | Zwelling bij 10° |
|---|---|---|
| 1 dag. | I. 1 uur.<br>II. 6 uur.<br>III. 12 uur.<br>IV. 1 dag.<br>V. 2 dagen. | 3 dagen. |

bij 20⁰ buiten water de zwelling ook bij 20⁰ wordt voortgezet, dan ziet men regelmatig dat bij de hoogere temperatuur van het eerste oogenblik af het meeste

water opgenomen wordt. Het wordt echter anders, wanneer de gel bij 20° niet buiten water wordt bewaard, maar in de gelegenheid blijft water op te nemen. Laat men dan na een uur het stelsel afkoelen, dan dringt het water sneller in, dan wanneer de temperatuur dezelfde gebleven was. (figuur 38). Door een langeren duur van de zwelling bij 20°, neemt het verschil toe.

## § 38.

### *Omkeer van de verhouding tusschen de zwellingssnelheden bij 20° en 10° door een verblijf buiten water.*

In § 31 is gebleken, dat een gel, die bij 20° gezwollen heeft, een verandering ondergaat, wanneer zij bij dezelfde temperatuur buiten water bewaard wordt, en dat daardoor de verdere zwelling bij 20° vergemakkelijkt wordt. Hiermee gaat samen, dat ook bij 10° hoe langer hoe beter water opgenomen kan worden. Wanneer de zwelling bij 10° zonder onderbreking bij die op 20° aansluit, vindt men, zooals in de voorafgaande § beschreven werd, dat het water sneller indringt, dan wanneer zij bij 20° voortgezet was. Deze verhouding verandert echter, wanneer de gezwollen gel eerst eenigen tijd buiten water bij 20° bewaard wordt.

Om dit na te gaan diende een reeks gels, volkomen gelijk aan die, welke gebruikt werden voor de proeven, naar aanleiding waarvan figuur 28 is samengesteld. Na twee dagen bij 20° gezwollen te hebben werden zij bij dezelfde temperatuur buiten water gebracht en na resp. 2 – 48 uur werd de zwelling bij 10° voortgezet. (Zie figuur 39). Het is duidelijk, dat ook hier sneller water indringt, wanneer de gel buiten water is geweest.

Om de krommen, die hierbij verkregen werden met die van figuur 28 te kunnen vergelijken, zijn de overeenkomstige gedeelten in figuur 40 vereenigd. Daaruit

blijkt, dat de gel alleen kort na de onderbreking in een dergelijken toestand verkeert dat de zwelling bij 10⁰ die bij 20⁰ overtreft. Langzamerhand verandert die

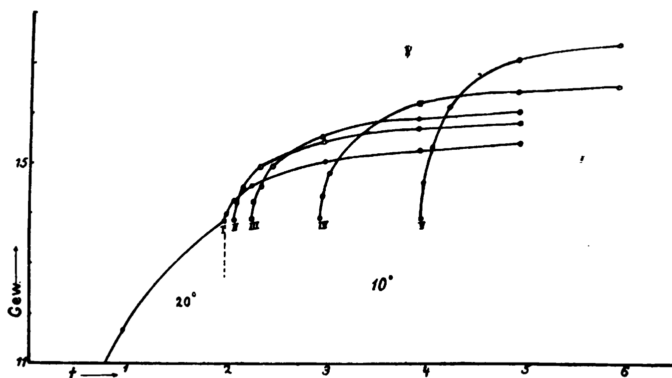



Fig. 39.

Verandering van het zwellingsvermogen in 20% gels, die buiten water bewaard worden, waarbij de zwelling plaats heeft bij een **lagere** temperatuur, als waarbij zij buiten water verkeerde.

| Zwelling bij 20° | Buiten water bij 20° | Zwelling bij 10° |
|---|---|---|
| | I. 0 uur. | |
| | II. 2 uur. | |
| 2 dagen. | III. 6 uur. | 3 dagen. |
| | IV. 1 dag. | |
| | V. 2 dagen. | |

verhouding; wanneer de gel één dag buiten water is geweest, is er tusschen het beloop bij beide temperaturen bijna geen verschil meer, en na twee dagen heeft de zwelling bij 20⁰ weer sneller plaats dan bij 10⁰, zoodat de normale verhouding hersteld is.

*Als resultaat van deze proeven komt men tot de voorstelling, dat in een gel, die na een zwelling uit het water genomen en bij dezelfde temperatuur bewaard wordt, tweeërlei veranderingen optreden: in de eerste plaats een, die het indringen van water, onverschillig bij welke temperatuur, gemakkelijker maakt,*

*en ten tweede een, die tengevolge heeft, dat een verandering tot stand komt in een bijzondere betrekking tusschen de deeltjes, die door de zwelling is ontstaan.*

Men kan een indruk krijgen over de betrekking, die bestaat tusschen den toestand van een gel, die een bepaalde concentratie door zwelling heeft verkregen, en een, die door afkoeling van een gelijk geconcen-

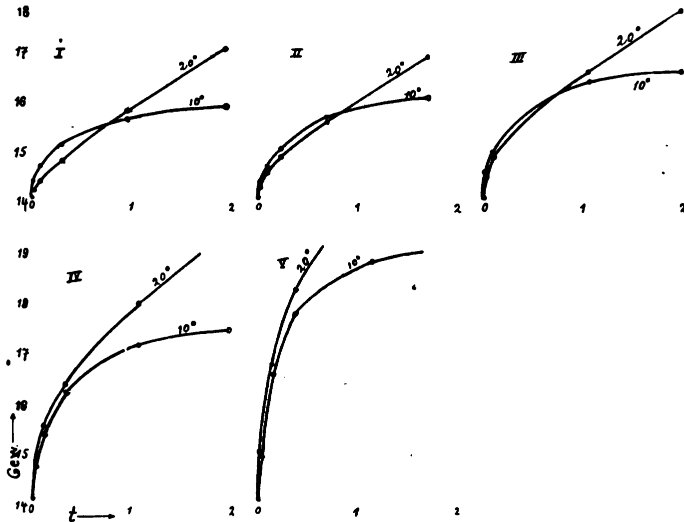


Fig. 40.

Vergelijking van de snelheid der zwelling bij 20° en bij 10°, in gels die na 2 dagen zwellen bij 20° buiten water bewaard worden. (Ontleend aan de fig. 28 en 39.)

Duur van het verblijf buiten water.
I. 2 uur.
II. 6 uur.
III. 1 dag.
IV. 2 dagen.
V. 4 dagen.

treerde sol is ontstaan, door de zwellingscurven te vergelijken, die men van beide gels kan krijgen. Wanneer men uit figuur 19 bij benadering het be-

loop vaststelt van de zwelling bij een 6 % gel, die een dag na de gelatineering wordt onderzocht, en daarnaast beschouwt de waarde, die in deze § werd verkregen voor een gel 2 dagen nadat zij door een zwelling die concentratie bereikt had, blijkt de eerste nog ongeveer viermaal grooter te zijn. Zoolang een verschil tusschen beide bestaat, moet ten minste een van hen, waarschijnlijk wel beide, zich niet in een blijvenden toestand bevinden.

## SAMENVATTING.

1. Wanneer een sol, die eenigen tijd bij constante temperatuur gestaan heeft, bij diezelfde temperatuur verdund wordt, ondergaat de inwendige samenstelling der gelatine een verandering; het gevolg daarvan is, dat de viscositeit na de verdunning van dag tot dag vermindert.

2. De eindtoestand, waartoe de zwelling voert, is de sol; bij hooge temperatuur wordt die eindtoestand snel bereikt, bij lage langzamer. Bij 10° en daar beneden, verloopt de zwelling zoo traag, dat het schijnt, dat zij na korten tijd tot stilstand komt.

3. Het zwellingsvermogen van een gel hangt in de eerste plaats van den inwendigen toestand af en slechts indirect van de hoeveelheid water, die zij bevat.

4. Men kan bij de zwelling onderscheid maken tusschen twee perioden: de eerste is als een nadering tot een zwellingsmaximum te beschouwen, de tweede vormt een reeks opeenvolgende zwellingsmaxima, die door de opeenvolgende toestanden der gelatine gegeven is.

5. In een dun gelblokje verandert de inwendige toestand in de eerste periode meer dan in een, dat niet

zoo dun is; dit hangt samen met het sneller indringen van het water, waardoor de gelatinedeeltjes in denzelfden tijd met meer water in aanraking komen.

6. Wanneer een gel na de gelatineering buiten water bewaard wordt, neemt haar zwellingsvermogen af; de sterkste vermindering treedt op, wanneer de temperatuur, waarbij zij bewaard wordt, dezelfde is, als waarbij men ook het zwellingsvermogen onderzoekt.

7. Een gel, die zich bij 10° in zwellingsevenwicht bevindt, scheidt vloeibaar water af, wanneer zij op 20° verwarmd wordt. Eén gel, die bij 20° in zwellingsevenwicht verkeert, kan na afkoeling sneller water opnemen, dan te voren.

8. De mate, waarin een gezwollen gel bij verwarming water afscheidt, staat volgens vaste regels met de voorgeschiedenis in verband.

9. In een gel, die na een periode van zwelling buiten water gehouden wordt, neemt het zwellingsvermogen toe.

10. Een gel, wier voorgeschiedenis zoodanig gekozen werd, dat zij zich in een toestand bevindt, waarin zij bij 10° sneller water kan opnemen dan bij 20°, ondergaat, als zij buiten water bewaard wordt, een verandering, waardoor die verhouding omkeert.

# B. Theoretisch Gedeelte.

---

## HOOFDSTUK VI.

### TOESTANDSVERANDERINGEN IN DE GEL TIJDENS DE ZWELLING.

### § 39. *Inleiding.*

Wanneer men de onderzoekingen, die in de voorafgaande §§ zijn medegedeeld, overziet, moet men wel den indruk krijgen, dat de zwelling der gelatine een zeer gecompliceerd proces is. Een zelfde verandering van de uitwendige omstandigheden, waaronder de gel zich bevindt, brengt nu eens deze, dan weer een andere wijziging in haar reacties teweeg. Het is moeilijk in dit verwarde complex den weg te vinden, en in te zien, welke beteekenis in ieder geval aan de voorgeschiedenis toekomt.

Een ding is duidelijk gebleken: men heeft het volkomen in zijn macht, een gel in een bepaalden toestand te brengen, door haar een bepaalde behandeling te laten ondergaan. Er zijn geen factoren werkzaam, die men bij de keuze van de voorgeschiedenis niet volkomen regelen kan. Wanneer het bekend is, bij welke temperaturen een oplossing achtereenvolgens is geweest en hoelang zij telkens daarbij is gehouden, en wanneer men bovendien weet, of zij in dan wel buiten water bewaard is, dan kan men slechts met een gel van

bepaalde eigenschappen te maken hebben. Men zou die eigenschappen te voren nauwkeurig kunnen vaststellen, wanneer men over een volledige zwellingstheorie beschikte.

De meegedeelde onderzoekingen kunnen niet in het minst op volledigheid aanspraak maken. In de eerste plaats is slechts bij een tweetal temperaturen gewerkt; wel is het gebleken, dat bij andere qualitatief dezelfde uitkomsten verkregen worden, maar over de wijze, waarop verschillende invloeden elkaar bij verschillende temperaturen summeeren, is weinig vastgesteld. Ook als men zich tot twee temperaturen bepaalt, kan de voorgeschiedenis tot in het oneindige gevarieerd worden en men wordt dus wel gedwongen uit alle mogelijke variaties een keuze te doen. De voorgeschiedenis is steeds zoo eenvoudig mogelijk gekozen om de verschillende invloeden, zoo goed als het ging, te isoleeren. Dit neemt niet weg, dat bij latere onderzoekingen nog weer eigenaardigheden aan het licht kunnen komen, die men aan de hand van het hier meegedeelde niet kan vermoeden. Er kan dus geen sprake van zijn, dat de opgedane ervaring in staat zou stellen de zwelling der gelatine geheel te overzien; het doel van dit hoofdstuk is dan ook slechts na te gaan of de beschreven veranderingen zich onder eenige algemeene regels laten rangschikken en te overwegen of men daarvoor ook een physisch-chemische basis kan aannemen.

Vooraf moeten wij echter nagaan in hoever de voorstellingen, die men tegenwoordig over zwelling heeft, toereikend zijn om het mechanisme der verschijnselen duidelijk te maken.

## § 40.

### *Overzicht der bestaande zwellingstheorieën.*

In zijn klassieke onderzoekingen maakt Hofmeister[1]) zich van de zwelling nog geen scherpe voorstelling. Hij wijst er op, dat in het algemeen als zwelling drie soorten van processen aangeduid worden, die men niet met elkaar verwarren mag. Bij de gelatine treft men een molekulaire zwelling aan, die streng wordt gescheiden van de capillaire imbibitie, die in een poreuze massa met een stelsel met naar buiten open holle ruimten plaats heeft en van de osmotische imbibitie, die in een poreuze massa met afgesloten holle ruimten optreedt. Terwijl hij de beide laatste resp. op de oppervlakte-spanning en de osmose terugvoert, neemt hij aan, dat de molekulaire imbibitie een absorbtieverschijnsel is. Een nadere uiteenzetting, over de wijze, waarop hij zich denkt, dat deze tot stand komt, heeft hij niet gegeven.

Bij Pauli[2]) vindt men een voorstelling, die aan den eenen kant aan die van Hofmeister herinnert, maar toch ook daarvan in eenige punten afwijkt. Een gel is voor hem een volkomen homogene massa; hij meent, dat het water op twee wijzen daarin gebonden kan zijn, zoodat men moet onderscheiden tusschen een losse en een vaste binding. Hij steunt daarbij op zijn proeven over de snelheid, waarmee een gel in droge lucht water verliest en waarin bleek, dat de groote massa gemakkelijk ontwijkt, doch dat de laatste sporen bij kamertemperatuur in het geheel niet en bij hoogere temperatuur slechts met moeite afgegeven worden. Het losgebonden gedeelte moet dan het eigenlijke zwellingswater zijn. Welke krachten bij de verschillende

[1]) Hofmeister, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **27**, 395, (1890).
[2]) W. Pauli, Ergebnisse d. Physiol. III, I, 155, (1904).

bindingswijzen werkzaam zijn, wordt niet duidelijk; de aanwezigheid van hydraten verwerpt hij, daar men dan plotselinge veranderingen in de verdampingssnelheid zou moeten aantreffen en hij juist een gelijkmatige vermindering vond. Hij wijst er echter op, dat de snelheid, waarmee zwelling en oplossing verloopen door dezelfde formule voorgesteld kan worden, wat er op zou kunnen wijzen, dat bij beide dezelfde krachten werkzaam zijn.

In deze beschouwingen kan men niet een uitgangspunt vinden voor de verklaring der verschijnselen, die ons op het oogenblik interesseeren. Het wordt niet duidelijk, dat de voorgeschiedenis zoo'n grooten invloed op den toestand der gelatinegel heeft, en met name weet men niet, welke beteekenis aan de temperatuur toegekend moet worden. Een hoogst belangrijk punt in Pauli's gedachtengang is, dat hij de sol zoowel als de gel als een homogenen toestand beschouwt; hij meent, dat men op grond van wat men tegenwoordig over deze toestanden weet geen recht heeft, ze te beschouwen als een mikroheterogeen stelsel in den zin van de moderne kolloidchemie, zoodat men de eigenschappen die bij een dergelijk stelsel gevonden zijn niet a priori op de gelatine mag overdragen.

Zoodra men zich meer in bijzonderheden ging voorstellen, waarop de eigenaardigheden der gelatine kunnen berusten, is men van de door Hofmeister en Pauli aangenomen voorstelling afgeweken. Men dacht zich de gel niet meer als homogene massa, maar nam een discontinuiteit aan, die tot de structuurhypothese voerde. (Zie hoofdst. IV) Hardy [1]) stelde zich voor, dat in een gel een complex van vaste wanden van mikroskopische afmetingen voorhanden is, die uit gelatine met een weinig water gemengd bestaan, en dat de ruimten,

---

[1]) Hardy, Zs. Physik. Ch. **33**, (1900).

die tusschen de wanden openblijven gevuld zijn met water, dat een weinig gelatine in oplossing bevat. Deze voorstelling herinnert tot op zekere hoogte aan de voorstelling van de losse en vaste waterbinding van Pauli. Dat Hardy's uitpersproeven het bewijs leveren, dat een scheiding van beide phasen mogelijk is, is vaak bestreden. [1])

Freundlich [2]) is van dezelfde voorstelling uitgegaan, toen hij het verschil tusschen zwelling in waterdamp en in vloeibaar water wilde verklaren. Zijn gedachtengang is in het kort de volgende. Het binnendringen van water in het kanalenstelsel is aan oppervlakte spanning toe te schrijven; in de wanden is het in opgelosten toestand of als chemische binding aanwezig. Het geheele zwellingsproces wordt beheerscht door den toestand der wanden. In volkome droge gelatine is zeker geen kanalenstelsel aanwezig; de wanden zijn uiterst hard en liggen vlak tegen elkaar. Door capillaire krachten kan water hier niet indringen; dit wordt pas mogelijk, wanneer de wanden een verandering hebben ondergaan, die ze rekbaarder maakt. Het begin van de zwelling moet derhalve gezocht worden in een verandering der wanden; trouwens, of zwelling in een of andere vloeistof mogelijk is, wordt uitsluitend door het al of niet tot stand komen van die verandering bepaald. Hoeveel water in het kanaalstelsel opgenomen kan worden, hangt van den toestand der wanden af; hoe rijker aan water deze zelf zijn, en hoe hooger de temperatuur, des te meer zal kunnen binnendringen. Hierbij zullen elastische krachten in de gel ontstaan, en een zwellingsmaximum zal bereikt zijn, wanneer deze krachten in evenwicht zijn met die, welke het volume trachten te vergrooten.

---

[1]) Büchner en Wolff, Zittingsversl. Kon. Ak. v. Wet., Amsterdam, **21**, 988, (1912/3).

[2]) Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig (1909).

Het past geheel in dezen gedachtengang, wanneer men aanneemt, dat de verandering, die het zwellingsmaximum in de tweede zwellingsperiode ondergaat, berust op een vermeerdering van het watergehalte der wanden. Het feit, dat dit mogelijk is, levert echter eenige bezwaren op, wanneer men met Freundlich de oorzaak nagaat van het verschillend gedrag van gels in vloeibaar water en in waterdamp. In een gel, die zich buiten water bevindt, is de druk, waaronder het water in het kanalenstelsel staat, zoo hoog, dat de dampspanning die van zuiver water overtreft, waardoor de gel in verzadigden damp water verliest. Het wordt door Freundlich's uiteenzetting niet duidelijk, waarom die druk niet leidt tot den overgang van water uit de kanalen naar den wand, waardoor de spanning zou afnemen, terwijl de wanden bij zwelling in water toch wel in staat blijken meer water op te nemen. Wanneer men bedenkt, hoeveel water onder die omstandigheden door verdamping uit de gel verdwijnt [1], zal het duidelijk zijn, dat dit niet alleen uit de kanaalruimten kan komen; ook de wanden moeten water verloren hebben. Hiermee bevindt men zich voor de vraag: waarom staat de homogene phase, waaruit de wand bestaat, in verzadigden damp water af, terwijl zij vloeibaar water nog kan opnemen? De structuurhypothese brengt ons ten slotte weer voor hetzelfde probleem, dat met haar hulp opgelost moet worden. Men ziet zich gedwongen de eigenaardigheden der gel, die men met haar verklaren wilde, onveranderd aan een van de beide phasen, in dit geval aan den wand toe te schrijven, zoodat de moeilijkheden slechts verschoven en niet uit den weg geruimd worden. [1])

[1]) Zie v. Schroeder, Zs. f. Physik. Ch. **45**, 112, 590, (1903). Wolff en Büchner, Zittingsversl. Kon. Ak. v. Wet., Amsterdam, **21**, 988, (1912/13).

[2]) Vergelijk hierover ook § 45.

Ook Wo. Ostwald[1]) neemt in de gelatinegel een mikrostructuur aan en denkt zich, dat voor het tot stilstand komen der zwelling de rekking der wanden van groote beteekenis is. Wanneer men op die rekking zoozeer den nadruk legt, ligt het voor de hand een poging te doen het eigenaardig gedrag van gezwollen gels bij verandering van de temperatuur daarmee in verband te brengen. Het is n.l. een bekend verschijnsel, dat een gerekte gel bij verwarming korter en bij afkoeling langer wordt; d. w. z. dat in aansluiting aan een temperatuurverhooging de inwendige spanning toeneemt en bij daling vermindert. Bjerkèn[2]) heeft aangegeven, dat dit verschijnsel optreedt, als de rekking minstens 10 $^0/_0$ bedraagt: ik zelf heb het ook wel waargenomen bij een gel, die alleen door het eigen gewicht was gerekt. Wanneer zich bij de zwelling in de wanden een voldoende spanning ontwikkeld heeft, zal een verwarming deze verhoogen, zoodat water uit het kanalenstelsel uitgeperst wordt; omgekeerd brengt een afkoeling een vermindering van de spanning mee, zoodat een versneld indringen van water volgt. Zijn de wanden slechts weinig gerekt dan blijven deze veranderingen uit.

In dezen gedachtengang komt het er op aan in ieder bijzonder geval na te gaan, of door de voorbehandeling de spanning in de structuur boven een zekere grens gestegen kan zijn. Dikwijls heeft men wel reden dat aan te nemen, en ziet men, dat de neiging om bij verwarming water af te scheiden des te sterker aan den dag komt, naarmate meer water opgenomen is. Practisch kan men de beschouwingen over veranderingen in de gelatine, die in de volgende §§ gegeven worden, met een kleine wijziging ook gebruiken om

---

[1]) Wo. Ostwald. Pflüg. Arch. **111**, 581, (1996).
[2]) Bjerkèn, Wied. Ann. **43**, 817, (1891).

te bewijzen, dat in de structuur hetzij een groote, hetzij een kleine spanning bestaat. Niettemin kan ik dit toch niet als een sterken steun voor de structuurhypothese beschouwen. Men brengt van twee feiten, die beide verschillen van wat men meent te mogen verwachten, wel is waar het eene op het andere terug, maar dat eene blijft daarbij even vreemd, als het te voren was. Ja, men was geneigd de verkorting van de gerekte gel bij verwarming in verband te brengen met het bestaan van een structuur, en nu blijkt, dat deze eigenschap eveneens toekomt aan een der beide phasen, n.l. die, welke de wanden samenstelt, en die men als homogeen meende te kunnen beschouwen. Er blijft dus niets anders over, dàn naar een discontinuïteit in die homogene phase te zoeken en daarmee de oorzaak van alle eigenaardigheden naar het gebied van de moleculaire of micellaire discontinuïteit te verplaatsen. Hierdoor vervalt het voordeel van de hypothese, dat een structuur bestaat.

Men moet er dus ten slotte toe komen aan te nemen, dat de gel overal dezelfde samenstelling heeft. De gelatinedeeltjes zijn regelmatig tusschen het water verspreid, op dezelfde wijze, als men zich dat steeds voor den soltoestand gedacht heeft. Het verschil tusschen beide toestanden hangt alleen af van de eigenschappen, die de gelatinedeeltjes hebben. Van dit standpunt laat het zich volkomen begrijpen, dat de conclusie van hoofdstuk IV was, dat de verschillen van sol en gel slechts van quantitatieven aard kunnen zijn.

## § 41.

### *Verandering van den inwendigen toestand der gel tijdens de zwelling.*

De overwegingen van hoofdstuk IV hebben het waarschijnlijk gemaakt, dat de toestand van een gelatineoplossing door een tweetal processen een verandering ondergaan kan; de gelatinepartikeltjes kunnen zich met elkaar tot grootere complexen vereenigen en wanneer deze wijziging in de inwendige samenstelling plaats gehad heeft, kan zich tusschen de gevormde groote deeltjes een vastere samenhang ontwikkelen, dan oorspronkelijk tusschen de kleine mogelijk was. Terwijl die samenhang in sols relatief zwak blijft, is zij in gels van veel grooter beteekenis. Zoowel de verhouding tusschen groote en kleine deeltjes, als de intensiteit, waarmee zij samenhangen, zijn bij oplossingen, waarin zich het evenwicht ingesteld heeft, voor iedere temperatuur en concentratie verschillend. In deze § moeten wij nu nagaan, of de veranderingen van het zwellingsvermogen ook met deze twee processen in verband gebracht kunnen worden.

Men kan zich voorstellen, dat de hoeveelheid water, die een gel opnemen kan, van het aantal en de grootte der gelatinedeeltjes afhangt. Een gel, waarin veel groote deeltjes voorhanden zijn, laat slechts weinig water binnendringen, terwijl een gering aantal het opnemen van een veel grootere hoeveelheid veroorlooft. Daarbij worden de gelatinedeeltjes uiteengedrongen, hun onderlinge afstand neemt toe, en daar zij onderling samenhangen is dit aanleiding, dat er spanningen tusschen hen ontstaan. Het zwellingsevenwicht is bereikt, als deze spanningen evenwicht maken met het streven meer water te laten binnendringen.

Wanneer een blaadje droge gelatine te zwellen

gelegd wordt, komen de gelatinedeeltjes, die de oppervlakkige laag vormen, plotseling met een groote massa water in aanraking. Dit moet hetzelfde gevolg hebben als de verdunning van een sol: groote complexen worden gesplitst en vallen tot kleine uiteen. Naarmate het water verder in de gel doordringt, heeft de omzetting ook in het inwendige plaats. Deze wijziging in de grootte der deeltjes kan niet nalaten ook op den samenhang der gelatinedeeltjes invloed uit te oefenen. Ook deze moet bij de zwelling voortdurend een verandering ondergaan en daarbij gevolg geven aan de neiging, steeds die vastheid te verkrijgen, die bij de inwendige samenstelling en de temperatuur past.

Wanneer de gelatine een andere inwendige samenstelling krijgt, moet tegelijkertijd ook het zwellingsmaximum een verandering ondergaan, en wel zal het verdwijnen van groote deeltjes tengevolge hebben, dat meer water kan binnendringen. De grootste concentratieverandering heeft plaats door de eerste sporen water, die tusschen de gelatinedeeltjes opgenomen worden, en daarmee zal dan ook de grootste impuls tot de splitsing gegeven zijn. Op den duur, als de gel rijk aan water geworden is, zal het indringen van water niet meer zoo groote concentratieveranderingen kunnen teweegbrengen en de impulsen voor de verandering in de gelatinedeeltjes worden bij iedere verdere hoeveelheid water, die opgenomen wordt, kleiner. Zoo kan zich langzamerhand het watergehalte aanpassen aan de maximale hoeveelheid, die de gel kan bevatten, en wordt een toestand bereikt, die tot op zekere hoogte den indruk maakt, een evenwicht te zijn. De veranderingen in het stelsel zijn dan echter nog niet afgeloopen; de oppervlakkige laag blijft nog steeds met een overmaat van water in aanraking, en dit veroorzaakt een blijvende neiging tot verdere omzettingen. Daarmee is de zwelling in een tweede periode

getreden, die zich van de eerste door een veel langzamer verloop onderscheidt.

Het verschil tusschen beide zwellingsperioden ligt niet aan den aard der veranderingen, die de gel in hen ondergaat, maar is veeleer het volgende: de eerste begint met een toestand, waarin minder water opgenomen is, als de gel bevatten kan, en houdt aan tot zich het evenwicht ingesteld heeft; de tweede vangt met een zwellingsevenwicht aan en stelt een opeenvolgende reeks zwellingsevenwichten voor.

Bij de in het voorafgaande hoofdstuk beschreven zwellingsproeven kan men regelmatig de beide perioden onderscheiden; in § 28 is uit het beloop der zwelling bij blokjes gel van verschillende dikte afgeleid, dat de gelatine in de eerste phase van het zwellingsproces door de aanraking met water een verandering moet ondergaan, en in § 26 bleek, naar aanleiding van proeven over den invloed der temperatuur, dat ook in de tweede phase de toestand der gelatine voortdurend verandert. De uitkomsten van het experimenteele onderzoek stemmen dus volkomen overeen met wat op grond van onze kennis van de processen, die zich in de gelatineoplossing afspelen, verondersteld moet worden. Men mag deze overeenstemming wel als steun beschouwen voor de opvatting, dat bij de zwelling een verandering in de afmetingen der gelatinedeeltjes optreedt, en dat in verband daarmee ook de samenhang gewijzigd wordt terwijl omgekeerd door de veranderingen, die de gel hierdoor ondergaat, een invloed op het beloop der zwelling uitgeoefend wordt.

Bij de beschouwingen over viscositeit en Tyndall-verschijnsel in hoofdstuk IV bleek, dat de omzetting van deeltjes van verschillende grootte in elkaar bij hooge temperatuur veel sneller verloopt, dan bij lage. Ditzelfde vindt men bij de zwelling terug. Terwijl het proces bij 2° en 10° zoo langzaam verloopt, dat het

nauwelijks merkbaar is, dat het water altijd maar door blijft indringen, heeft het bij 20° een veel sneller beloop, dat bij 25° en 30° nog meer toeneemt. Bij deze laatste temperatuur zijn na verloop van 24 uur zooveel groote deeltjes in kleine omgezet, dat het gelkarakter verloren gaat; en wanneer men ziet, dat bij nog hoogere temperaturen in den tijd van enkele minuten een gelijkmatige verdeeling bereikt wordt, mag men aannemen, dat daarbij de splitsing der gelatinedeeltjes in dien korten tijd ook volledig verloopt.

Het verschillend zwellingsvermogen, dat gels bezitten, die door gelatineering van sols van verschillende concentratie gevormd zijn, hangt af van den inwendigen toestand, die voor iedere concentratie een andere is (zie hoofdst. IV.)

Het kan nu ook geen moeite kosten in te zien, waarom droge gelatine in waterdamp veel minder snel zwelt, dan in vloeibaar water. De concentratieverandering, die zij ondergaat, als zij in damp wordt gebracht, is geweldig veel kleiner dan in het andere geval. Zij wordt pas grooter, wanneer eenmaal absorbtie door de gel heeft plaats gehad, maar blijft toch in ieder geval gering. De zwelling in damp kan vergeleken worden met het beloop, dat de eerste periode van de zwelling in water zou hebben, wanneer de gelatine daarbij eens niet zoo'n aanzienlijke verandering onderging en het zwellingsmaximum niet zoo ver verschoven werd. Wanneer zich echter bij de gegeven dampspanning het evenwicht ingesteld heeft, ontbreekt de impuls, die in vloeibaar water voor het beloop van de tweede periode beteekenis heeft: de verandering van de oppervlakkige lagen treedt niet in. Die tweede periode wordt dus hier niet gevonden.

Laat men een zwelling in vloeibaar water op die in damp volgen, dan wordt daarbij de splitsing der gelatine op dezelfde wijze ingeleid, als wanneer men met droge

gelatine werkt. Hetzelfde is het geval met iedere gel, die door afkoeling van een sol ontstaan is; ook hierbij kan men het in water brengen als een wijziging der concentratie beschouwen.

§ 42.

*Beteekenis van de samenstelling der gelatine en van den samenhang tusschen de gelatinedeeltjes voor de zwelling.*

In § 30 zijn eenige proeven vermeld, die aanleiding gaven om de vraag te stellen, bij welke temperatuur een gel, die door afkoeling van een sol gevormd is, het meest verandert. Daarbij bleek, dat het antwoord verschillend moet luiden, naar gelang van het kriterium, waarnaar men die veranderingen beoordeelt. Vergelijkt men de zwelling bij 10⁰ van twee gels, die gedurende een dag resp. bij 10⁰ en bij 20⁰ bewaard werden, dan vindt men, dat in diegene, welke bij 10⁰ geplaatst was, de sterkste veranderingen opgetreden zijn. Gaat men echter na, hoe twee dergelijke gels bij 20⁰ zwellen, dan komt men tot de conclusie, dat bij 20⁰ de verandering het meest omvangrijk is.

Men kan tusschen deze waarnemingen een verband leggen, als men bedenkt, dat er twee verschillende processen in de gelatine verloopen. Wanneer men een gelatineoplossing op 10⁰ afkoelt, worden meer groote deeltjes gevormd, dan wanneer men haar bij 20⁰ brengt. Het feit, dat niettemin bij 2⁰ de gelatineering kan uitblijven in een sol, die een zoodanige samenstelling heeft, dat zij bij 20⁰ wel in een gel overgaat, wijst er op, dat de samenhang tusschen de gelatinedeeltjes zich bij lage temperatuur veel minder snel ontwikkelt dan bij hooge (verg. § 32). In de gel, die bij 10⁰ bewaard wordt, ontstaan dus wel veel groote deeltjes, maar de samenhang tusschen hen wordt niet sterk; in de gel, die bij 20⁰ bewaard wordt, worden niet zooveel groote deeltjes gevormd, maar de samenhang wordt intensiever.

Hoe zal men zich nu in deze gevallen het verband tusschen den inwendigen toestand van de gelatine en de zwelling moeten denken? Volgens de beschouwing van de voorafgaande § dringt het water onder overigens gelijke omstandigheden het sterkst in een gel, die het kleinste aantal groote gelatinecomplexen bevat en waarin zich slechts een geringe samenhang ontwikkeld heeft. Versch gegelatineerde gels zwellen dus altijd het snelst.

Beschouwen wij eerst, hoe de zwelling bij 20° zal veranderd worden, als de gel vooraf eenigen tijd bij 20° resp. 10° bewaard is. In gels, die bij deze temperatuur zwellen, heeft de omzetting van groote in kleine deeltjes betrekkelijk gemakkelijk plaats, zoodat aan het grooter aantal groote deeltjes in de bij 10° bewaarde gel niet zooveel beteekenis kan toekomen. Niettemin moet dit verschil maken, dat bij haar de zwelling wat minder snel verloopt. Een grootere beteekenis komt echter toe aan den samenhang, die zich bij de op 20° bewaarde gel tusschen de gelatinedeeltjes ontwikkeld heeft. Wij hebben geen reden om aan te nemen, dat hij in die gel zoo vast geworden is, als hij onder de gegeven omstandigheden van temperatuur en inwendige samenstelling worden zou, wanneer zich het evenwicht gemakkelijk instelde; veeleer zal zijn vastheid overeenkomen met die in een gel met minder groote deeltjes. De samenhang zal dus pas zwakker gaan worden, wanneer bij de zwelling een aantal groote deeltjes verdwenen zijn en hij daarom vaster is dan met de inwendige samenstelling overeenkomt. Niet alleen vóór de zwelling begonnen is, maar ook wanneer zij aan den gang is, wijkt de bij 20° bewaarde gel door den sterkeren samenhang tusschen hare gelatinedeeltjes van de bij 10° bewaarde af; het gevolg daarvan is, dat in de bij 20° bewaarde gel het water veel minder snel kan indringen en hierdoor treedt de invloed van het grootere aantal groote deeltjes op den achtergrond.

Laat men de gels echter bij 10° zwellen, dan verkrijgen andere factoren beteekenis. Hier treedt de splitsing der groote deeltjes veel langzamer in, zoodat de zwelling meer blijvend den invloed ondervindt van het aantal, dat in het begin aanwezig was. Dit is bij de op 10° bewaarde gel grooter dan bij de op 20° bewaarde, zoodat het water in de eerste moeilijker kan indringen. Het kan echter niet anders, of de grootere samenhang, die zich bij 20° ontwikkeld heeft, moet ook hier invloed hebben. Die samenhang is aanvankelijk in geen van beide gels zoo sterk, als hij zou zijn, wanneer zich het evenwicht ingesteld had; maar op den duur moet de concentratieverandering bij de zwelling en de daarmee gepaard gaande wijziging van de inwendige samenstelling er toe leiden, dat die samenhang, ook al blijft hij dezelfde, meer nadert tot de waarde, die hij onder de gewijzigde omstandigheden maximaal hebben kan. Wanneer de zwelling dus een tijdlang plaats gehad heeft, moet een sterke remming ontstaan, en vandaar dat in de zwellingscurve II van figuur 27 na korten tijd een scherpe knik optreedt. In de vooraf bij 10° bewaarde gel met haar zwakkeren samenhang zal die remming pas optreden, wanneer de zwelling langer geduurd heeft; de zwellingscurve, die daarop betrekking heeft, heeft dus een meer geleidelijke kromming, zij verloopt gedurende den tweeden en derden dag stijler dan bij de andere het geval is, en pas daarna begint de langzaam verloopende tweede zwellingsperiode, die er op wijst, dat zich ook hier een zwellingsevenwicht ingesteld heeft.

## § 43.

### *Verwarming van een gezwollen gel.*

In § 33 is aangetoond, dat een gezwollen gel bij verwarming water afscheidt en door afkoeling sneller

water gaat opnemen; hieruit volgt, dat een gel met een gegeven inwendige samenstelling en een gegeven intensiteit van den samenhang tusschen de gelatinedeeltjes bij hoogere temperatuur minder water bevatten kan, dan bij lage. Uit een aantal der in hoofdstuk V vermelde proeven blijkt, dat de voorgeschiedenis een grooten invloed heeft op de sterkte, waarmee die afscheiding van water plaats heeft. Het is mogelijk aan te toonen, dat dit in verband staat met de vastheid, waarmee de deeltjes met elkaar samenhangen.

In de voorafgaande § is uiteengezet, dat er reden bestaat, om aan te nemen, dat de toestand van een gel, die eerst bij 20⁰ bewaard is en daarna een dag bij 10⁰ gezwollen heeft, zich door een vasteren samenhang tusschen de deeltjes onderscheidt van een gel, die voor de zwelling bij 10⁰ bewaard is. Beide bevatten zooveel water, als zij bij den gegeven inwendigen toestand bevatten kunnen, wat meer is, dan bij 20⁰ in haar aanwezig kan zijn; een verwarming op 20⁰ heeft dus afscheiding van water tengevolge, en deze is het sterkst in die gel, waarin de deeltjes het sterkst met elkaar samenhangen. Neemt men een gel, die een dag bij 20⁰ gezwollen heeft, dan is daardoor de concentratie zoo sterk veranderd, dat zij meer groote deeltjes bevat, en dat hun samenhang grooter is, dan bij die temperatuur onveranderd kan blijven bestaan (zie volgende §). Terwijl dus in de beide eerste gevallen de zwelling plaats had in gels, waarin de deeltjes niet zoo vast samenhangen als het geval zou geweest zijn, wanneer zich het evenwicht bij 20⁰ ingesteld had, is hier het omgekeerde het geval. Na afkoeling op 10⁰ zal de samenhang wel niet de maximale intensiteit hebben, maar de zwelling verloopt toch in een gel, waar de samenhang relatief sterker is dan in de beide eerste. Daarmee hangt dan de sterke waterafscheiding bij verwarming samen. Het is trouwens duidelijk, dat hier

veel water afgescheiden moet worden. Door de afkoeling alleen verandert in de gel niets, het zwellingsvermogen blijft vrijwel hetzelfde (zie § 3) en ook tijdens de zwelling zal de lage temperatuur het tot stand komen van veranderingen zeer vertragen. Zoodra dus de gel weer op 20° teruggebracht wordt, verkeert zij, voor zoover de inwendige samenstelling en den samenhang der deeltjes betreft, in dezelfde omstandigheden als te voren; alleen haar watergehalte is grooter, dan zij onder die omstandigheden maximaal bevatten kan, en wel des te meer, naarmate een langere tijd bij 10° doorgebracht werd. Er zal dus een neiging moeten bestaan om dit alles weer af te scheiden; dit heeft echter niet volledig plaats, want zooals in de volgende § uiteengezet zal worden, verandert tegelijkertijd het zwellingsmaximum door een wijziging in den toestand der gelatine, die maakt, dat een gedeelte van het bij 10° opgenomen water behouden kan worden.

Wanneer zich in een gezwollen gel bij verwarming het evenwicht snel instelde, zou door de geheele massa een afscheiding van waterdruppeltjes moeten optreden; de homogeniteit zou verstoord zijn, en men zou een verschijnsel hebben, dat met de kritische troebeling van partieel mengbare vloeistoffen overeenstemming vertoont. De gelatinedeeltjes hangen echter zoo sterk samen, dat de spanning tusschen hen ook wel meer dan de evenwichtsspanning bedragen kan: het zwellingsmaximum wordt trouwens slechts bepaald door de mate, waarin het streven om water op te nemen de spanning overwinnen kan. Het evenwicht stelt zich dus langzaam in, en daarbij wordt water afgescheiden op de plaats, waar de samenhang der deeltjes dat het minst belet, n.l. aan de oppervlakte. Een diffusie van het inwendige uit draagt dan weer voor herstel van een gelijkmatige concentratie zorg. Men kan uit deze afscheiding aan de oppervlakte niet besluiten, dat het water in de gel uitgedreven is uit een stelsel gepre-

formeerde kanalen, zooals Hardy naar aanleiding van zijn uitpersproeven dacht; daar is hier evenmin reden voor als bij het ontstaan van kritische troebelingen.

Wanneer men zich een voorstelling wil maken, waarop het berust, dat een gel met een gegeven toestand bij hooge temperatuur minder water bevatten kan dan bij lage, zal men rekening hebben te houden met de beide invloeden, die het watergehalte in het zwellingsmaximum bepalen. Zoowel de samenhang tusschen de deeltjes als het streven der gelatine om water op te nemen, zullen door een variatie van de temperatuur gewijzigd worden. Welke krachten het zijn, die water en gelatine tot elkaar brengen, is niet bekend. Wij weten niet of de gelatinedeeltjes met watermoleculen te zamen een eenheid vormen, die als zoodanig in het stelsel aanwezig is, terwijl bovendien nog water op een andere wijze voorkomt, dan wel of al het water in denzelfden vorm voorhanden is, en bij het binnendringen alleen diffusiekrachten werkzaam zijn. Waarschijnlijk zal men bij de verklaring van den temperatuurinvloed met de betrekking tusschen gelatine en water even goed rekening moeten houden, als met den invloed, dien de gelatinedeeltjes op elkaar uitoefenen [1]).

---

[1]) Als men inzicht gekregen heeft in den invloed van de temperatuur op de verhouding tusschen de samenstellende bestanddeelen van een gelatinegel, zal ook de invloed van de verwarming op de elasticiteit duidelijk worden. In een gel, die door een gewicht gerekt wordt, ontstaat tusschen de gelatinedeeltjes een totale spanning, die met den invloed van dat gewicht evenwicht maakt. Een deel van deze totale spanning dient om den samenhang te behouden, die het tusschen de deeltjes voorhanden water tracht op te heffen, een ander deel doet zich voor als elastische spanning. Zoolang het gewicht aan de gel opgehangen blijft, zal de spanning tusschen de gelatinedeeltjes ook dezelfde waarde blijven behouden. Heeft een verwarming ten gevolge, dat een grooter gedeelte van de spanning noodig is om de door het aanwezige water uitgeoefende kracht te compenseeren, dan wordt het gedeelte, dat beschikbaar is om als elastische kracht den afstand tusschen de deeltjes te bepalen, geringer. Dit brengt dan mee dat de gemiddelde afstand tusschen de deeltjes kleiner wordt, zoodat de lengte afneemt.

## § 44.

### *Veranderingen in gezwollen gels buiten water.*

De toestand der gelatine ondergaat tijdens de zwelling voortdurend een verandering, omdat hij niet in overeenstemming is met de omstandigheden van concentratie en temperatuur, waaronder de gel zich bevindt. Onderbreekt men de zwelling op een tijdstip, waarop de plaatselijke verschillen in de gel minimaal geworden zijn, d.w.z. op een oogenblik, waarop de gel zich in het begin van de tweede zwellingsperiode bevindt, en zij de maximale hoeveelheid water opgenomen heeft, die bij den gegeven toestand opgenomen kan worden, dan bestaat er evenwicht tusschen het streven om meer water te laten binnendringen en de spanning tusschen de gelatinedeeltjes. Dan zal echter niet tegelijkertijd ook evenwicht in den inwendigen toestand der gel bestaan. In het algemeen kan men wel zeggen, dat zwellingsevenwicht en innerlijk evenwicht geheel onafhankelijk van elkaar zijn. Er is geen enkele reden, waarom een gel, waarin zich het zwellingsevenwicht ingesteld heeft, ook tegelijkertijd in innerlijk evenwicht zou verkeeren en omgekeerd; beide toestanden hangen van geheel verschillende factoren af.

Men mag dus verwachten, dat in een gezwollen gel, die uit het water genomen wordt, veranderingen in den inwendigen toestand zullen optreden. Hij zal zich aan de voorhanden concentratieverhouding tusschen gelatine en water gaan aanpassen. Daarbij zullen zich weer de beide processen afspelen, die wij steeds in de gelatineoplossing aangetroffen hebben; er kan een verandering komen in de inwendige samenstelling der gelatine door uiteenvallen of vorming van groote deeltjes en daarmee kan een wijziging in den samenhang tusschen die deeltjes gepaard gaan.

Wanneer een gel meer water bevat, dan bij de gegeven samenstelling en samenhang mogelijk is, kan daarin een verandering komen zoowel door afscheiding van water, als door een verandering van den inwendigen toestand. Hiervan hebben wij in de voorafgaande § reeds een voorbeeld gezien.

Bij de beschrijving van de proeven over de veranderingen in gezwollen gels buiten water, is de wijze, waarop water opgenomen wordt, wanneer de zwelling voortgezet wordt, als maatstaf om deze te beoordeelen gebruikt. Een overgang van groote deeltjes in kleine en een verslappen van hun samenhang zal de zwelling bevorderen. Een vermindering van den samenhang zal ten gevolge hebben, dat de spanning, waaronder het water in de gel staat, afneemt en, (daar geen water in de gel binnendringt), dat het aanvankelijke zwellingsmaximum verandert in een toestand, waarbij niet meer de maximale hoeveelheid water aanwezig is. Een verwarming behoeft er dan niet meer toe te leiden, dat de aanwezige hoeveelheid water grooter is, dan de gel bij die hoogere temperatuur hoogstens bevatten kan; de afscheiding van water bij verwarming treedt dan niet meer op. (Zie de proeven van § 38.)

Wanneer men nagaat op welke wijze door een verblijf buiten water het zwellingsvermogen zoowel bij 10° als bij 20° veranderd is, kan men daaruit afleiden, welke veranderingen de gel daarbij ondergaan heeft. Past men dat toe op elk der in hoofdstuk V behandelde voorbeelden, dan kan men uit den aard en den omvang dier veranderingen een conclusie trekken in hoever de toestand van de gel afwijkt van dien, waarin zij zich zou bevinden, wanneer zich het evenwicht in haar bij dezelfde temperatuur en concentratie ingesteld had. Men zal er echter steeds rekening mee moeten houden, dat het feit, dat bij 10° geen veranderingen aan te toonen zijn, er niet op wijst, dat de gel zich

in evenwicht bevindt; de geringe snelheid, waarmee de processen bij die temperatuur verloopen en waarmee vooral een wijziging in den samenhang tusschen de gelatinedeeltjes tot stand komt, maakt dat de toestand veel van het evenwicht kan afwijken, zonder dat van een neiging om daartoe te naderen iets merkbaar is.

Het is mij steeds gebleken, dat als men eenmaal weet in hoever de toestand van een gel van het evenwicht verschilt, het gemakkelijk is in te zien, dat de gel zich ook werkelijk in dien toestand bevinden moet, mits men slechts met de voorgeschiedenis rekening houdt. Ik meen van een beschouwing van speciale gevallen hier te kunnen afzien.

## § 45.

### *De paradox van Von Schroeder.*

Ten slotte moet hier nog een probleem besproken worden, waarop door waarnemingen van Von Schroeder[1]) de aandacht gevestigd is, en dat sedert tot een aantal theoretische bespiegelingen aanleiding gegeven heeft. Reeds werd op de voorstelling dienaangaande van Freundlich[2]) gewezen. Von Schroeder heeft vastgesteld, dat een gelatinegel, die eenige dagen in vloeibaar water gezwollen heeft, in gewicht afneemt, wanneer zij overgebracht wordt in een exsiccator, waarin zich ook water bevindt, en dan ten slotte zooveel water overhoudt, als zij opgenomen zou hebben, wanneer zij als droge gelatine in die ruimte gebracht was.

In § 42 is aangegeven, waarom de zwelling van droge gelatine in waterdamp van die in vloeibaar water

[1]) Von Schroeder, Zs. f. Physik. Ch. **45**, 109, (1903).

[2]) Vergelijk § 40.

afwijkt; maar niet besproken werd daar de waarneming, dat in vloeibaar water gezwollen gelatine in waterdamp water verliest. Ik heb herhaalde pogingen gedaan om dit verschijnsel ook zelf te kunnen constateeren: daartoe werd een kleine exsiccator gebruikt (diameter 4 c.M., hoog 7 c.M.) met wat water op den bodem, die in een thermostaat geplaatst en geëvacueerd werd. Had de onderzochte gel te voren bij 10° gezwollen en bedroeg de temperatuur van den thermostaat 20°, dan bedekte de oppervlakte der gel zich met kleine waterdruppels, zooals in § 36 beschreven werd. Waren deze verwijderd, dan kon in het vervolg geen grootere verandering van het gewicht aangetoond worden dan van enkele milligrammen, wat op rekening van experimenteerfouten kon worden gesteld. Evenmin kon een gewichtsvermindering geconstateerd worden, wanneer de temperatuur bij de zwelling gelijk of hooger was, dan die van het bad, waarin de exsiccator met de gezwollen gel geplaatst werd [1]).

Voor eenige weken is van Wolff en Büchner [2]) een mededeeling verschenen, die over dit onderwerp handelt; terwijl zij in een vroeger onderzoek [3]) de resultaten van Von Schroeder bevestigd hadden, zijn zij nu van meening, dat deze aan fouten in de gebruikte methode toegeschreven moeten worden. Zij vonden,

---

[1]) Ook bij de talrijke proeven van hoofdstuk V, waarbij een gezwollen gel buiten water gehouden werd om de veranderingen in het zwellingsvermogen te onderzoeken, en waarbij zij in een wijde reageerbuis bewaard werden, is nooit een aanzienlijke vermindering van het gewicht gevonden. Hieraan mag echter geen bewijskracht worden toegekend, daar het niet zeker is, dat de gels niet de uiterst kleine hoeveelheid zout ($^1/_{10000}$ n.) bevatten, die volgens Von Schroeder voldoende is om het waterverlies te voorkomen. Zie overigens verder den tekst.

[2]) Wolff en Büchner, Zittingsversl. Kon. Ak. v. Wet., Amsterdam, **22**, 1323, (1913/14).

[3]) Wolff en Büchner, ibid. **21**, 988, (1912/13).

dat een schaaltje met water dezelfde verandering ondergaat als de gelatinegel, nl. ook in gewicht vermindert, en zij twijfelen er niet aan, dat dit met de methode in verband moet staan. Zij zijn er daarom ook toe overgegaan kleinere exsiccatoren te gebruiken, en zagen, dat daarin de sterke gewichtsvermindering niet optreedt.

Zij komen er op deze wijze toe, alle resultaten, die het onderzoek der zwelling in damp met de exsiccatormethode opgeleverd heeft, in twijfel te trekken en beschouwen ook Von Schroeder's waarneming, dat een gel, die in $^1/_{100000}$n sulfaatoplossing gezwollen heeft, het waterverlies niet vertoont, als van het toeval afhankelijk.

Ofschoon de beschrijving van Von Schroeder's onderzoek den indruk maakt, dat hij zeer kritisch gewerkt heeft, doen deze waarnemingen toch eenigen twijfel rijzen, of uit zijn proeven wel de conclusie getrokken mag worden, dat een gezwollen gel in verzadigden damp in gewicht afneemt. Mocht het later bevestigd worden, dat hierbij werkelijk een vergissing in het spel is, dan is daarmee een moeilijk probleem uit den weg geruimd.

In dit onderzoek is aangetoond, dat het zwellingsmaximum, dat een gelatinegel in vloeibaar water bereikt, afhangt van den inwendigen toestand en dat iedere vermeerdering van het watergehalte veroorzaakt wordt door een wijziging in dien toestand, zoodat het geheele beloop der zwelling in water, na afloop van den eersten of tweeden dag, als een reeks zwellingsevenwichten beschouwd moet worden. Het moet dus onverschillig zijn, wanneer de gel uit het water genomen en in verzadigden damp overgebracht wordt; altijd zal het zwellingsevenwicht blijven bestaan. Ondergaat de gezwollen gel in den damp een verandering ten opzichte van haar inwendigen toestand, doordat

zich het innerlijk evenwicht in haar instelt, dan zal ook in damp een verder opnemen van water mogelijk moeten worden, en pas dan zal een blijvende toestand bereikt zijn, wanneer de gel al het water, dat zich in dezelfde ruimte bevindt, opgenomen heeft; dan is zij in een vloeibare, homogene gelatinesol overgegaan.

## SAMENVATTING.

1. Voor de verklaring van de eigenaardigheden der zwelling van gelatinegels biedt de hypothese, dat de gel uit een stelsel van wanden met daartusschen gelegen kanalen bestaat, geen voordeel.

2. Door het bij de zwelling binnendringende water verandert de inwendige samenstelling en de samenhang tusschen de gelatinedeeltjes; omgekeerd hebben deze veranderingen invloed op de hoeveelheid water, die opgenomen kan worden.

3. De hoeveelheid water, die een gel opnemen kan, wordt bepaald door het aantal en de grootte der gelatinedeeltjes en door de mate, waarin deze met elkaar samenhangen.

4. Een gel, die zooveel water opgenomen heeft, als zij bij den gegeven inwendigen toestand bevatten kan, ondergaat een verandering, wanneer zij buiten water bewaard wordt, omdat zij meer groote deeltjes bevat of omdat tusschen de deeltjes een vastere samenhang bestaat, dan het geval zou geweest zijn, wanneer zich bij hetzelfde watergehalte het inwendige evenwicht ingesteld had.

5. De sterkte der afscheiding van water door een gezwollen gel bij verwarming is des te grooter, naarmate de gelatinedeeltjes vaster met elkaar samenhangen.

6. Ook bij de verklaring van de veranderingen der gels, die buiten water optreden, komt een belangrijke plaats toe aan den invloed, dien de temperatuur heeft op de snelheid, waarmee zich in de gel de evenwichtstoestand instelt.

---

## OVERZICHT DER RESULTATEN.

Als resultaat van de onderzoekingen, die in dit proefschrift vermeld zijn, komt men tot een voorstelling over de plaats, die de gelatinesol en -gel te midden van andere oplossingen inneemt.

De gelatinesol is bij de hoogste onderzochte temperaturen, en in sterke verdunning ook bij lage, een vloeistof, die zich in haar eigenschappen dicht aansluit bij die stelsels, die men als ware oplossing pleegt te beschouwen. Zij heeft een osmotischen druk, die wel is waar klein is, maar volgens de onderzoekingen van Moore en Roaf toch buiten het gebied der waarnemingsfouten valt. Het groote moleculair gewicht, dat men blijkens de chemische analyse voor de gelatine moet aannemen, laat ook geen groote waarde verwachten. De eigenschap der sol, dat zij door een perkamentmembraan niet diffundeert, en die voor Graham aanleiding was, om de gelatine als den vertegenwoordiger van een bijzondere klasse van stoffen te beschouwen, is eveneens met dit groote moleculairgewicht in verband gebracht. Daarentegen vestigt het feit, dat de viscositeit en de oppervlaktespanning van water een verandering ondergaan, wanneer gelatine in haar opgelost wordt, de aandacht op de groote overeenstemming die tusschen de verhouding van gelatine en water eenerzijds, en tusschen stoffen, die met water een ware oplossing vormen, en water aan den anderen kant, bestaat.

De verschillen worden grooter naarmate men de gelatineoplossing bij lager temperatuur en hooger concentraties beschouwt. Dan voegen zich de afzonderlijke gelatinedeeltjes tot grootere complexen samen. Daarbij komt een principieele verandering niet tot stand; maar terwijl men aanneemt, dat in ware oplossingen de invloed, dien de deeltjes van de opgeloste stof op elkaar uitoefenen voor het physisch-chemisch gedrag niet in aanmerking komt, en men pas in geconcentreerde oplossingen daarmee rekening begint te houden, maakt de groote afmeting der gelatinedeeltjes, dat men reeds in verdunde gelatineoplossingen dien invloed niet verwaarloozen mag, en dat hij in meer geconcentreerde zoozeer in beteekenis toeneemt, dat daarvan alleen de eigenaardigheden van sol- en geltoestand afhangen. In dit onderzoek is gebleken, dat een gel niet anders is samengesteld dan een sol; alleen heeft de invloed, dien de gelatinedeeltjes op elkaar uitoefenen, er toe geleid, dat deze meer of minder vast met elkaar samenhangen, waardoor de gel de eigenschappen van een vaste stof aanneemt. In de gel zijn de gelatinedeeltjes niet aan een vaste plaats gebonden; zij kunnen zich met elkaar vereenigen en van elkaar loslaten; zij kunnen van elkaar verwijderd worden, hetzij actief, hetzij passief door dat water tusschen hen indringt, kortom de gelatinedeeltjes kunnen evengoed van plaats veranderen, als de kleine moleculen in ware oplossingen; alleen door hun grootte gaat dat minder snel. Die geringe snelheid is de oorzaak van de traagheid, waarmee zich steeds en vooral bij lage temperatuur het evenwicht instelt; zoowel ten opzichte van de vereeniging der deeltjes, als vooral bij het tot stand komen van hun samenhang, is dat telkens gebleken. Men kan uit de voorafgaande proeven wel den indruk krijgen, dat alle eigenaardige reacties bij verandering van de uitwendige omstandigheden

daarop berusten, dat men niet met een stelsel in evenwicht werkt.

De gelatineoplossing levert een voorbeeld van een lange reeks stelsels, die een schakel vormen tusschen de ware oplossingen met hun onzichtbaar kleine deeltjes en die waarin met het ultramikroskoop deeltjes waarneembaar zijn; in de terminologie van Wo. Ostwald levert zij de overgangstrappen tusschen een moleculair disperse stof en een emulsoid. Alleen lijkt het eenigszins twijfelachtig, of men de emulsoiden wel mag definieeren als een dispersoid, waarin de disperse phase op zich zelf een homogene vloeistof is. Wanneer men met Pauli aanneemt, dat de gelatine met watermoleculen een vaste binding kan aangaan en wanneer een dergelijk complex als vloeibaar beschouwd mag worden, zou die voorstelling misschien een zekere beteekenis kunnen hebben. Men zou er dan echter toe moeten komen, ook oplossingen van hydraatvormende zouten tot de emulsoiden te rekenen, want de ervaringen bij het uitkristalliseeren van hydraten maken het waarschijnlijk, dat zich ook daarin te midden van het dispersiemiddel (water) gepreformeerde complexen bevinden van moleculen van het zout met een aantal watermoleculen vereenigd, die zelf als eenheden te beschouwen zijn.

Het standpunt, waartoe deze beschouwingen gevoerd hebben, vertoont overeenkomst met de opvattingen, die Nägeli in zijn „Theorie der Gärung" vermeldt. Zijn pleonen, zijn micellen en micelverbanden krijgen alle hier beteekenis. De samenhang, die hij zich tusschen de micellen denkt, wordt hier eene grootheid, die wel niet direct meetbaar is, maar over wier waarde men zich in verschillende gevallen toch een voorstelling kan vormen. En wanneer hij aantoont, dat er oplossingen voorkomen, waarin de micellen zich met elkaar vereenigen onder den invloed van een verandering

temperatuur en concentratie van het stelsel, heeft hij de algemeene regel gegeven, waarvan hier bij de gelatineoplossingen een speciaal geval aangetroffen wordt. Toch bestaat er tusschen zijn voorstelling en het hier bereikte standpunt een groot verschil: terwijl aan de theorie in den oorspronkelijken vorm het speculatieve karakter niet viel te ontzeggen, heeft zij door onderzoekingen als deze een experimenteelen grondslag gekregen.

---

# STELLINGEN.

1. De onderscheiding van sol- en geltoestand bij gelatineoplossingen heeft wel practische, maar geen theoretische beteekenis.

2. De colloide bestanddeelen van het perifere smaakzintuig ondergaan door adaequate prikkels een toestandsverandering, die berust op een wijziging van hun electrische lading.

3. Nucleoproteiden zijn bij de bloedstolling werkzaam krachtens hun zure eigenschappen.

4. Terecht neemt Laguesse aan, dat in het volwassen pankreas exocrine en endocrine cellen wederkeerig in elkaar overgaan.

5. Nicotine en curare grijpen bij het zenuwspiereindapparaat op hetzelfde punt aan.

6. Het os pterygoideum der zoogdieren is homoloog met het gelijknamige been der niet-mammalia.

7. Wanneer het voedsel van een volwassen mensch een verbrandingswaarde heeft van 2500 kaloriën en 60 gram eiwit bevat, kan men niet van onvoldoende voeding spreken.

8. Bij carcinoma duplex wordt het tweede gezwel door het eerste veroorzaakt.

9. Afwezigheid van haemokoniën na vetgebruik bewijst òf afsluiting van den ductus choledochus òf zéér slechte leverfunctie, terwijl daarnevens het pankreas normaal of ziek kan zijn.

10. Het is aan Elsnich niet gelukt aan te toonen, dat de sympathische ophthalmie op autoanaphylaxie berust.

11. Tusschen menstruatie en ovulatie bestaat geen causaal verband.

12. De lymfklieren mogen niet beschouwd worden als een beschuttingsapparaat tegen de verbreiding van infecties en tumoren.

13. Wanneer lijders aan een oude genezen facialisparalyse niet het vermogen teruggekregen hebben om hun spieren naar wensch te innerveeren, kan men dat niet beschouwen als metaparalytische psychogene akinesie.

---